

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA



ESTUDIOS FÍSICO-QUÍMICOS Y DE CORROSIÓN A ELEVADA
TEMPERATURA PARA EL DISEÑO DE NUEVOS FLUIDOS
ALMACENADORES DE ENERGÍA EN CENTRALES SOLARES DE
CONCENTRACIÓN

TESIS DOCTORAL:

ÁNGEL GABRIEL FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

**FRANCISCO JAVIER PÉREZ TRUJILLO
MARÍA PILAR HIERRO DE BENGOA**

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**ESTUDIOS FISICO-QUÍMICOS Y DE CORROSIÓN
A ELEVADA TEMPERATURA PARA EL DISEÑO
DE NUEVOS FLUIDOS ALMACENADORES DE
ENERGÍA EN CENTRALES SOLARES DE
CONCENTRACIÓN**

TESIS DOCTORAL

Ángel Gabriel Fernández Díaz-Carralero
Madrid 2013



Índice

1. Introducción:	8
2. Fundamento teórico	14
2.1 Sistemas de captación en centrales solares termoelectricas	14
2.1.1 Centrales Solares de Disco Stirling:	14
2.1.2 Centrales Solares con tecnología Fresnel:	17
2.1.3 Centrales Solares con concentradores “Beam-Down”:	18
2.1.4 Centrales Solares con receptor central de torre:	19
2.1.5 Centrales Solares con colectores parabólicos:	23
2.2 Sistemas de almacenamiento de energía en plantas solares:	28
2.2.1 Almacenamiento de calor sensible:	29
2.2.2 Almacenamiento de calor latente:	30
2.2.3 Almacenamiento de calor químico:	31
2.3 Corrosión a elevada temperatura:	32
2.3.1 Aspectos termodinámicos en la corrosión a alta temperatura en presencia de gases.	33
2.3.2 Procesos de oxidación a elevada temperatura:	36
2.3.3 Mecanismos de oxidación:	37
2.4 Corrosión en sales fundidas:	51
2.4.1 Corrosión en Caliente Tipo I:	52
2.4.2 Corrosión en Caliente Tipo II:	53
2.4.3 Química de los nitratos alcalinos:	53
2.5 Almacenamiento de energía mediante sales fundidas en centrales solares de concentración.	60
2.5.1 Primeras experiencias comerciales:	61
2.5.2 Mezcla binaria 60%NaNO ₃ + 40%KNO ₃ :	62
2.5.3 Adición Ca(NO ₃) ₂ :	68
2.5.4 Adición LiNO ₃ :	70
2.5.5 Diseño de mezclas de más de cuatro componentes:	72
2.6 Parámetros físico-químicos a evaluar en los nitratos fundidos:	74
2.6.1 Métodos de análisis térmico:	75
2.6.2 Conductividad eléctrica determinada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS):	80
2.6.3 Viscosidad	82
3. Estado actual del tema:	88
4. Objetivos:	94



5. Procedimiento Experimental:	98
5.1 Técnicas de estudio fluidodinámica: Reometría.....	99
5.2 Análisis térmico diferencial: DSC, TGA y MDSC:	100
5.3 Montaje experimental EIS:	104
5.4 Ensayos de corrosión a elevada temperatura:	106
5.4.1 AISI 304:	107
5.4.2 AISI 430:	108
5.4.3 Acero experimental OC-4:.....	109
5.4.4 AISI 316:	111
5.4.5 A1:	112
5.4.6 T11:.....	113
5.4.7 T22:.....	114
5.4.8 Preparación de las muestras:.....	115
5.4.9 Análisis químicos realizados en la sal.	116
5.5. Técnicas de caracterización utilizadas.....	117
5.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	117
5.5.2 Difracción de rayos X.....	118
5.5.3 Microscopía Óptica.....	119
6. Resultados y discusión:	122
6.1 Mezcla binaria 60%NaNO ₃ + 40%KNO ₃	122
6.1.1 Caracterización térmica de la sal	122
6.1.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura	128
6.2 Mezcla binaria 60%NaNO ₃ + 40%KNO ₃ con tratamiento térmico previo al ensayo:	163
6.2.1 Estudio de la corrosión a elevada temperatura:	164
6.2.2 Discusión de resultados	185
6.3 Mezcla ternaria 40%NaNO ₂ + 7% NaNO ₃ + 53%KNO ₃	187
6.3.1 Caracterización térmica de la sal	188
6.3.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura	195
6.3.3 Discusión de resultados	205
6.4 Mezcla ternaria 48%Ca(NO ₃) ₂ + 7% NaNO ₃ + 45%KNO ₃	207
6.4.1 Caracterización térmica de la sal:	207
6.4. 2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura	215
6.4.3 Discusión de resultados	228
6.5 Mezcla ternaria 20%LiNO ₃ +52%KNO ₃ +28%NaNO ₃	229
6.5.1 Caracterización térmica de la sal	230
6.5.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura	236



6.5.3 Discusión de resultados:	248
6.6 Mezcla ternaria 30% LiNO_3 +60% KNO_3 +10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:	250
6.6.1 Caracterización térmica de la sal	251
6.6.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura	256
6.6.3 Discusión de resultados	270
6.7 Mezcla cuaternaria 10% LiNO_3 + 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 20% NaNO_3 + 60% KNO_3	272
6.7.1 Caracterización térmica de la sal:	272
6.7.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura	277
6.7.3 Discusión de resultados	299
7. Discusión general de resultados:	300
8. Conclusiones:	326
9. Summary:	328
10. Bibliografía:	334

INTRODUCCIÓN

1. Introducción:

El mundo está sufriendo un cambio climático irreversible. Si subieran más de 2°C las temperaturas medias anuales, tanto los países empobrecidos como los ricos tendrán que hacer frente a un aumento de los desastres naturales, sequías más intensas y más prolongadas, pérdida de cosechas y la extinción masiva de especies. Dado que una de las causas más importantes del cambio climático es la quema de combustibles fósiles, se necesita urgentemente una revolución en el sistema energético mundial, la cual sustituya dichos recursos por fuentes no contaminantes. Si queremos evitar un cambio climático peligroso, las emisiones globales deben alcanzar su cota más alta en 2015 y comenzar a bajar a partir de entonces, acercándose lo más posible a cero en 2050.

El porcentaje de generación eléctrica procedente de fuentes renovables ha de incrementarse considerablemente para reducir las emisiones de CO₂. Un dato a tener en cuenta es que por cada megavatio hora (MWh) generado en una planta termosolar, se reduce de 2 a 2,7 toneladas la emisión de CO₂, evitando de este modo la necesidad de quemar 89000 toneladas de lignito o de importar 28600 toneladas de petróleo al año.

Una de las energías renovables que más se ha beneficiado de este compromiso, es la energía solar, poniéndose en marcha en los últimos años, nuevas generaciones de centrales solares cuyo objetivo es lograr aumentar su rendimiento (mediante sistemas de almacenamiento de la energía) y así poder satisfacer el consumo actual derivado de la vida cotidiana.

Esta moderna tecnología solar tiene un equilibrio energético extremadamente positivo, ya que las emisiones de CO₂ producidas por la fabricación, instalación y servicio durante una media de 20 años de duración de una turbina solar se ‘amortizan’ después de los tres a seis primeros meses de funcionamiento.

Las perspectivas de la Energía Solar Térmica de Concentración (ESTC) muestran que con un desarrollo industrial avanzado y grandes niveles de eficiencia energética, la energía solar térmica de concentración puede abastecer hasta el 7% de las necesidades energéticas del mundo para 2030 y hasta el 25% para 2050.

Incluso con un escenario moderado de medidas de desarrollo del mercado, el mundo tendría una potencia de energía solar combinada de más de 830 GW para 2050, con un mercado anual de cerca de 41 GW. Esto representaría un 3,0 - 3,6% de la demanda global en 2030 y un 8,5 a 11,8% en 2050

El desarrollo de esta tecnología es más aconsejable para aquellas zonas del planeta que son irradiados con más horas de sol: los países del sur de Europa, norte de África y Oriente Medio, partes de la India, China, el sur de Estados Unidos y Australia. Muchos de estos países sufren ya problemas eléctricos, apagones y un aumento considerable del precio de la electricidad.

Esta tecnología no contribuye al cambio climático y su agotabilidad en términos generacionales es nula, estando ya lo suficientemente madura para crecer de manera exponencial en el “cinturón del sol” terrestre.

El enorme potencial para producir energía solar de esas zonas excede en gran medida la demanda local, por lo que puede exportarse la electricidad solar a zonas con una alta demanda energética y menos recursos solares. Si los países del cinturón del sol “cultivan” su energía natural de esta manera, podrían realizar una enorme contribución a la protección del clima mundial. Países como Alemania están ya considerando seriamente importar electricidad solar del norte de África y el sur de Europa para hacer más sostenible su sector energético, claro que para cada nuevo desarrollo se debe abastecer primero la demanda local.

Estas circunstancias, convierten a la energía solar térmica de concentración en una fuente viable desde el punto de vista comercial y, a gran escala, para generar electricidad.

Sin embargo, uno de los grandes problemas de la generación eléctrica (que dependen en gran medida de las condiciones climatológicas) es la dificultad para disponer de la energía cuando se necesita, siendo fundamental un sistema de almacenamiento, para acompasar los ritmos de producción y demanda.

Es en este apartado, donde el almacenamiento se muestra fundamental para un desarrollo con éxito de esta energía renovable.

Actualmente el fluido usado, como almacenador de la energía en las centrales solares de concentración es la mezcla binaria $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$, la cual ha permitido la construcción de diversas plantas comerciales, llegándose a alcanzar hasta 15 horas de almacenamiento energético.

Sin embargo, y una vez constatada la viabilidad del almacenamiento de energía en esta tecnología, es necesaria la mejora de este fluido para construir futuras generaciones de centrales termosolares, más baratas y rentables.

Los márgenes de mejora en esta sal se centran en optimizar sus propiedades fisicoquímicas: punto de fusión, estabilidad térmica, capacidad calorífica y conductividad eléctrica principalmente.

Para ello, se van a estudiar y proponer nuevos fluidos caloportadores con diversas adiciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y/o LiNO_3 , con el objetivo de reemplazar a la sal binaria actualmente usada.

En base a los resultados obtenidos en dichas mezclas, esta tesis propone una nueva mezcla cuaternaria, aunando los cuatro aditivos usados (NaNO_3 , KNO_3 , LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) cuyo objetivo es su aplicación tanto en funciones de captación de la radiación solar, como de almacenamiento de la misma.

El estudio de estos nuevos fluidos se va a completar con un análisis de la corrosión producida (en los tanques de almacenamiento y conducciones en contacto con la sal fundida) a las dos principales temperaturas de trabajo de las centrales solares con mayor proyección de desarrollo, la tecnología de colectores parabólicos (390°C) y de receptor central (550°C).

FUNDAMENTO TEÓRICO

2. Fundamento teórico

Debido a la aplicación directa de las sales fundidas estudiadas en esta tesis, es importante explicar las principales características de la tecnología solar de concentración a fin de conocer su funcionamiento y situar la importancia del almacenamiento de energía en estas centrales.

2.1 Sistemas de captación en centrales solares termoelectricas

En las plantas termosolares se utilizan principalmente dos sistemas de concentración de la radiación solar:

- **Concentración puntual:** consiste en orientar los espejos expuestos a la radiación solar hacia un mismo punto, mediante lo cual se alcanzan elevadas temperaturas. En este tipo de tecnología destacan los sistemas de disco Stirling, central de torre y el denominado efecto “Beam-Down”.
- **Concentración lineal:** en este caso la radiación se concentra en un receptor lineal situado por encima del espejo. Este sistema alcanza menores temperaturas que el puntual al tener un menor grado de libertad de seguimiento solar. En este tipo de tecnología destacan las centrales solares con colectores parabólicos y los sistemas Fresnel.

Es importante destacar que no todos estos modelos de centrales solares termoelectricas poseen capacidad de almacenamiento de energía por sales fundidas. A continuación se realiza un desarrollo de estas tecnologías [1, 2].

2.1.1 Centrales Solares de Disco Stirling:

Los sistemas de disco Stirling ó parabólico son pequeños equipos de generación de energía que convierten la energía térmica de la radiación solar en energía mecánica y posteriormente en energía eléctrica. Entre las características de un motor Stirling cabe destacar que se trata de un motor de combustión externa, y que su funcionamiento depende del aporte de calor que se realice, con independencia del modo en que se genere dicho calor [3].

Estos sistemas de concentración están compuestos por un concentrador solar de alta reflectividad y un receptor solar en cuya cavidad se sitúa un motor Stirling. Su funcionamiento consiste en el calentamiento de un fluido localizado en el receptor hasta una temperatura de 750°C aproximadamente, a continuación, la energía es transformada directamente en electricidad por el motor.

El diseño de este tipo de centrales solares aparece reflejado en la figura 1.



Figura 1: Colector solar de disco parabólico con motor Stirling [2].

El principio básico del funcionamiento del motor ideado por Stirling es calentar y enfriar un medio de trabajo, ya sea aire, helio, hidrógeno o incluso alguna clase de líquido (su diseño con sales fundidas está en una fase experimental). Al calentar el medio de trabajo, buscando la mejor captación de radiación solar mediante ejes rotatorios acoplados al sistema, conseguiremos que incremente su volumen y es entonces cuando se aprovechará ese movimiento para desplazar una parte del motor.

Posteriormente, se enfría de nuevo dicho medio, reduciendo su volumen y consiguiendo que el motor vuelva a la posición inicial, generándose así energía mecánica [4].

Este tipo de máquina térmica es un magnífico convertidor de energía y en particular resulta muy eficiente para transformar la energía radiante solar en energía eléctrica usando un alternador o dinamo como elemento intermedio, aunque existen diversas investigaciones en las cuales se proponen diferentes sistemas intermedios para lograr aumentar el rendimiento del sistema [5].

Al no haber combustión no existe índice de contaminación (gran ventaja frente a otros motores), por lo que la inclusión de sales fundidas en este tipo de tecnología solar es una de las principales líneas de investigación en un futuro próximo, aunque ya se han realizado estudios usando sodio como fluido captador de la radiación solar.

En este caso el sodio se distribuye a través de la superficie receptora del flujo de energía y absorbe la radiación entrante, evaporándose y subiendo hasta el intercambiador de calor, donde tras ceder gran parte de la energía que contiene al gas de trabajo del motor, condensa, volviendo a caer acumulándose en la piscina de sodio, desde donde se distribuye posteriormente a la superficie receptora por capilaridad [6].

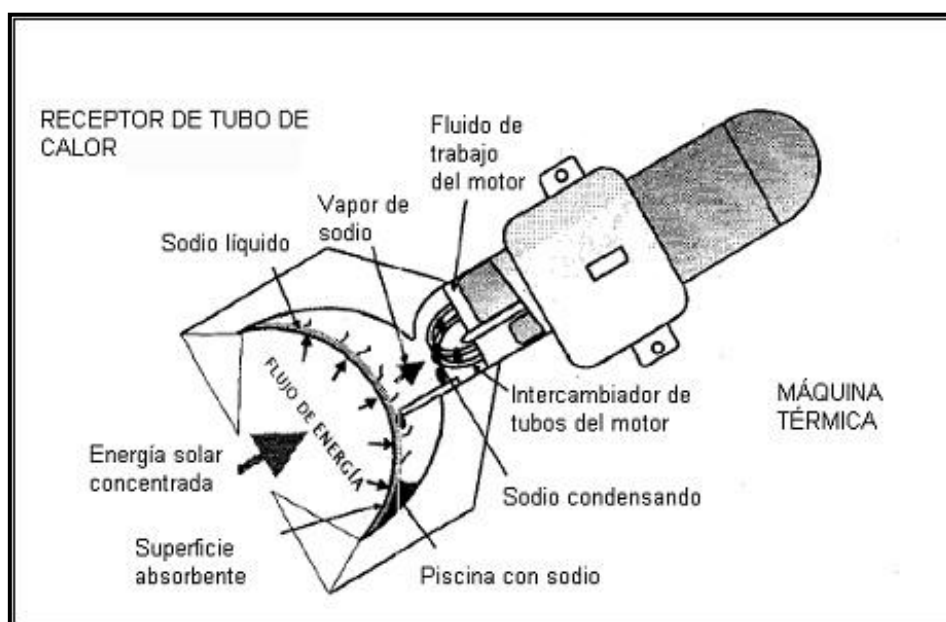


Figura 2: Funcionamiento de un receptor de tubo de calor [7].

El principal problema que presentan este tipo de receptores es la corrosión, y si el sistema no está perfectamente aislado del exterior, cabe la posibilidad de que se introduzca oxígeno, acelerándose tales procesos, apareciendo formaciones de óxidos las cuales disminuyen el rendimiento energético del sistema.

Otro hándicap a mejorar en esta tecnología fue determinado por Shuang-Ying Wu et al. [8], los cuales indican la necesidad de optimizar las pérdidas de calor que se producen en diferentes tecnologías de receptor.

2.1.2 Centrales Solares con tecnología Fresnel:

La tecnología Fresnel utiliza reflectores planos, simulando un espejo curvo por variación del ángulo ajustable de cada fila individual de espejos, en relación con el absorbedor.

Los espejos paralelos enfocan la energía irradiada por el sol en un tubo, colocado a 8 metros por encima de los espejos, tal y como se observa en la figura 3.

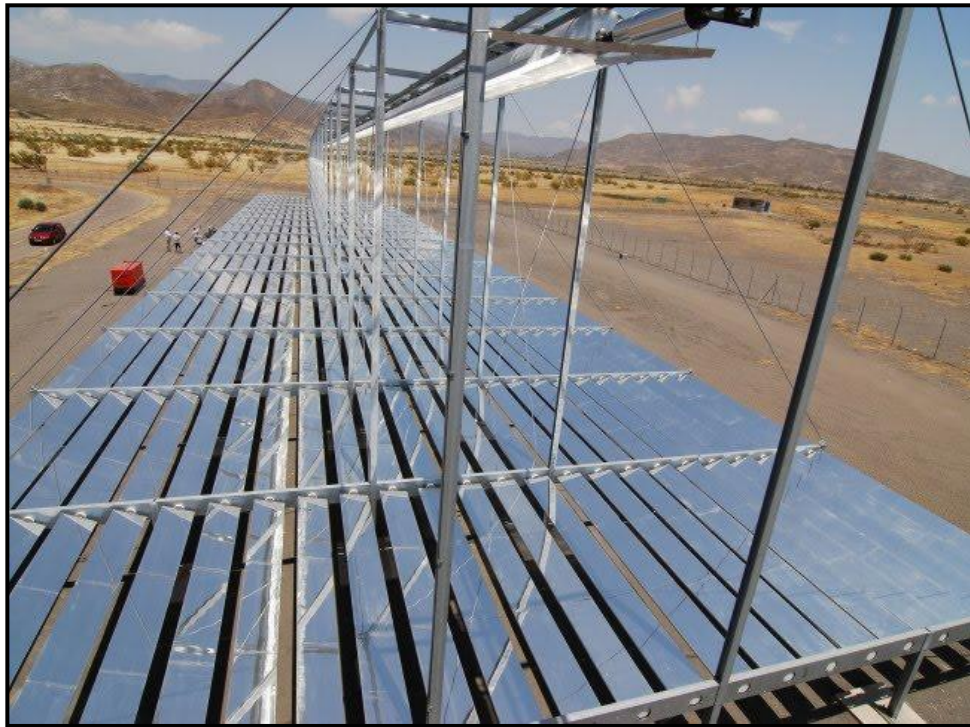


Figura 3: Planta piloto con colectores Fresnel ubicada en la plataforma solar de Almería [9].

El agua fluye a través del tubo de absorción, que se calienta a temperaturas de hasta 450°C produciendo vapor, el cual se convierte en energía eléctrica a través de una turbina.



Esta tecnología cuenta con mayores investigaciones cada año al presentar un gran potencial de desarrollo, las características más destacables son:

- Los concentradores se instalan a nivel del suelo, reduciendo la carga del viento y facilitando su limpieza y mantenimiento.
- El vapor se genera directamente y no se requiere de intercambiadores de calor.
- Presentan cero emisiones de CO₂ y bajo requerimiento de agua (al refrigerarse por aire).
- El material utilizado en los reflectores son espejos de vidrio, por lo tanto su materia prima es muy barata.

Recientes investigaciones, llevadas a cabo por R. Grena et al. [10] evalúan con buenos resultados el uso de la sal binaria solar 60% NaNO₃ + 40% KNO₃ en este tipo de centrales. Las expectativas son elevadas ya que la sal se introduce en el colector central en el cual se concentra toda la radiación solar, obteniéndose un rango de trabajo en dicha sal de 290 a 550°C. La elevada temperatura de trabajo aumenta considerablemente el rendimiento de dicha central, aunque es necesario que ésta se adapte a los requerimientos de la sal, incluyendo un sistema de evacuación junto con un receptor secundario que permite aprovechar toda la superficie del mismo.

2.1.3 Centrales Solares con concentradores “Beam-Down”:

En este tipo de central los heliostatos reflejan la radiación hacia un espejo hiperboloidal el cual consigue una alta concentración al aumentar la imagen solar.

Este tipo de diseños obtienen una alta eficacia en centrales pequeñas, pero no se pueden aplicar a un gran número de heliostatos al perderse eficiencia en el ángulo de radiación. Actualmente cuenta solo con plantas piloto, sin haber dado el salto comercial.

Una representación esquemática del funcionamiento de este tipo de centrales se muestra en la figura 4.

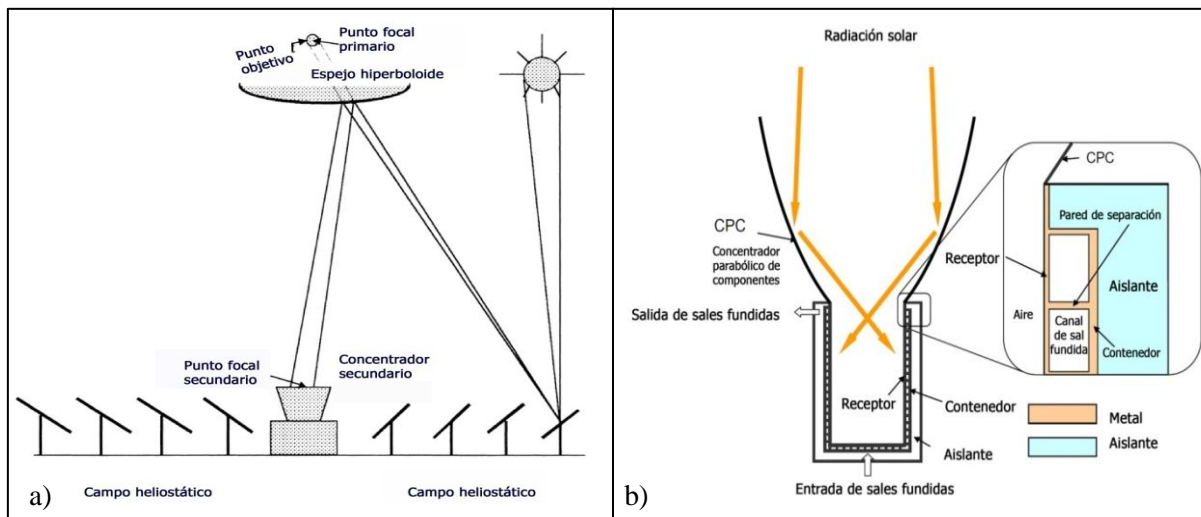


Figura 4: a) esquema de central solar con tecnología “Beam-Down” b) detalle del receptor central [1].

La radiación entra en la cavidad de concentración (espejo hiperboloide) y la energía se irradia a la superficie del metal receptor. Estos receptores están constituidos por canales que contienen la sal fundida $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ (en este caso en una distribución equitativa 50%) [11]. Al diseño de estos receptores se le añaden dos bombas encargadas de introducir la sal en el circuito y liberarla una vez caliente (600°C) en dirección al generador de vapor [12, 13]. Este sistema bombea $750 \text{ m}^3/\text{h}$, siendo la presión de descarga de 1MPa (anchura del canal salino 150mm), lo cual supone una de las mayores restricciones de estas centrales.

2.1.4 Centrales Solares con receptor central de torre:

Esta tecnología supone uno de los mayores y más prometedores avances en el campo solar al alcanzarse temperaturas cercanas a los 600°C [14], obteniéndose hasta el momento un máximo de 15 horas de almacenamiento de energía.

En más de 15 años de experimentación en todo el mundo, las plantas con torres de energía han probado su viabilidad desde el punto de vista técnico en proyectos que emplean diferentes medios de transferencia térmica (vapor, aire y sales fundidas) en el ciclo térmico, siendo examinados con diferentes diseños de heliostatos [15-17].

Los mejores resultados hasta la fecha se han obtenido con nitratos fundidos.

La tecnología solar de torre consiste en direccionar la radiación que llega a los heliostatos hacia un receptor central de torre. El esquema de este tipo de centrales se indica en la figura 5:

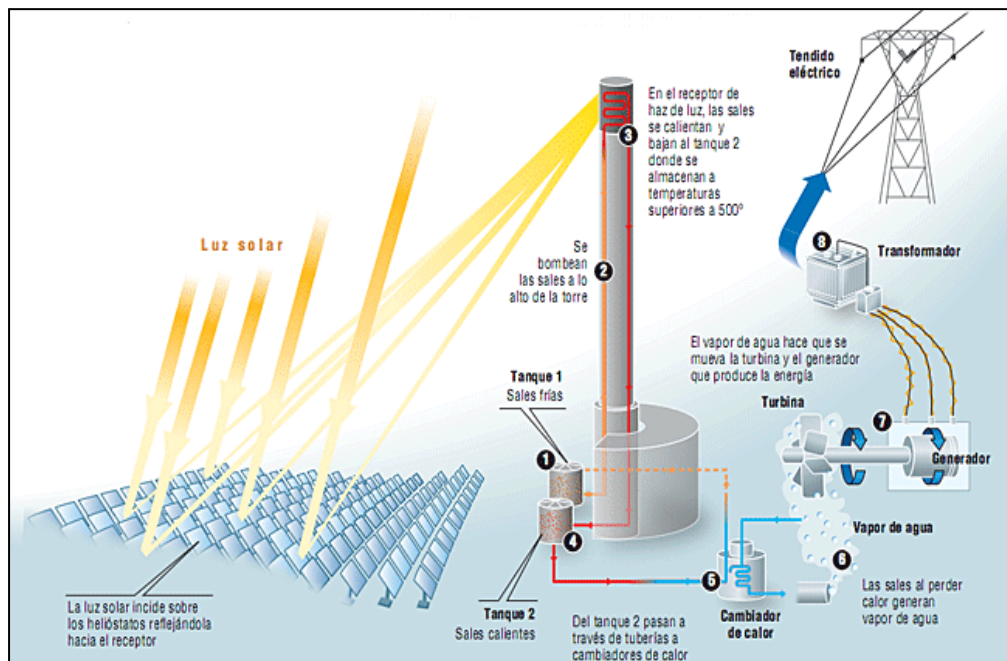


Figura 5: Esquema de funcionamiento de una central solar con receptor central [18].

En los receptores, la mezcla salina ($60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$) actúa al mismo tiempo de fluido de captación y almacenamiento de la radiación, bombeándose a la temperatura de 288°C hacia el receptor solar, retornando al tanque de almacenamiento de sal caliente a 565°C , para pasar a continuación al generador de vapor y al tanque de almacenamiento frío[19].

El tanque de almacenamiento frío suele estar fabricado de acero al carbono, mientras que el caliente es de acero inoxidable, aislándose las paredes y el tejado de los tanques de almacenamiento de energía con lana mineral y bloques de silicato cálcico. Es importante tener en cuenta que en este tipo de centrales solares, la sal fundida que capta la radiación solar alcanza los 565°C aproximadamente, temperatura a la cual la sal binaria $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$ comienza a descomponerse, limitando su uso a una temperatura mayor.



Por este motivo la sal no puede estar en contacto directo con la radiación concentrada del campo de heliostatos (encontrándose en una situación anexa), ya que esta zona puede alcanzar temperaturas superiores a los 1000°C.

Los aceros que están expuestos a esta temperatura son superaleaciones base níquel, generalmente Incoloy e Inconel, previamente probados en este medio por los autores S. Goods y R. Bradshaw [20-22].

El estudio del comportamiento frente a la corrosión de los aceros en contacto con la sal fundida es uno de los principales objetivos de esta tesis, junto con el diseño de nuevos fluidos almacenadores de la energía que puedan disminuir el alto punto de congelación de la sal binaria actualmente usada (223°C). Este elevado punto de congelación requiere mantener las zonas de la central por las que circula el fluido por encima de esta temperatura, con el consiguiente elevado gasto energético en la central. Para evitar esta congelación se introducen calentadores de 25 kW de potencia en el tanque frío, y a lo largo de las conducciones, para asegurar que no baje la temperatura en días con menor índice de radiación solar.

Los dos tanques de sales fundidas están conectados entre sí por una serie de tubos que tratan de reducir las pérdidas de calor cuando los tanques están cargándose o descargándose. El volumen en los tanques en los ciclos de carga y descarga, junto en estado de almacenamiento, es un parámetro a controlar en las centrales, pudiendo ocurrir evaporaciones y formaciones de pequeños sólidos cristalinos en la sal, causantes de fenómenos de corrosión por erosión en la central [23].

Como parámetro de prevención y control en los tanques de almacenamiento, surgen los estudios realizados por Roberto Grena y Raffaele Scafe [24, 25], los cuales demuestran la presencia del isótopo radioactivo ^{40}K en la mezcla salina 60% NaNO_3 +40% KNO_3 . La actividad de este isótopo se puede medir mediante detectores de rayos gamma introducidos dentro de los tanques salinos, los cuales revelan la evolución del isótopo radiactivo, permitiendo estudiar el comportamiento de la sal desde el exterior de los tanques.

De este modo se pueden usar estos datos como parámetros de control y diagnóstico en las centrales solares, de forma segura.

Otro parámetro a tener en cuenta en el diseño de este tipo de centrales solares es el viento, el cual produce vibraciones en el campo de heliostatos y el cambio en el ángulo de incidencia de la radiación solar de la torre central provoca pérdidas en la eficiencia de este tipo de receptores. En condiciones de viento suave la eficiencia de los receptores es del 88%, disminuyendo a un 86% en condiciones de viento más intensas.

España cuenta con dos plantas pioneras en esta tecnología construidas por los dos líderes en el sector: la planta solar PS10 (Abengoa), que usa agua como fluido captador de la radiación solar [26] y Gemasolar (Sener), primera planta con sales fundidas cuya capacidad de almacenamiento de energía alcanza las 15 horas sin aporte solar.

En la imagen de la figura 6 se observa la planta Gemasolar, situada en Fuentes de Andalucía (Sevilla) y cuya producción eléctrica neta esperada ronda los 110GWh/año, contando con 2650 heliostatos en 185 hectáreas [18, 19, 27].



Figura 6: Planta comercial de torre Gemasolar, situada en Fuentes de Andalucía (Sevilla) [28].

2.1.5 Centrales Solares con colectores parabólicos:

Los canales parabólicos son la tecnología de energía solar térmica de concentración más madura y de probado rendimiento [29, 30]. Los primeros sistemas se instalaron en 1912 cerca de El Cairo (Egipto) para generar vapor en una bomba que suministraba agua para irrigación. En aquel momento esta planta era competitiva con instalaciones de carbón en regiones donde el carbón resultaba caro.

Actualmente, este tipo de centrales posee un captador cilindro parabólico (CCP), el cual refleja la radiación solar directa concentrándola sobre un tubo absorbente por el cual circula un fluido, que al calentarse, transforma la radiación solar en energía térmica (en forma de calor sensible o latente).



Figura 7: Colector cilindro parabólico[30]

En la figura 7 se muestra una imagen de un colector cilindro parabólico, los cuales solo pueden aprovechar la radiación solar directa, lo que exige que el colector vaya modificando su posición durante el día, mediante un giro alrededor de un eje paralelo a su línea focal [31]. El esquema de funcionamiento de esta central solar aparece en la figura 8 [32]:

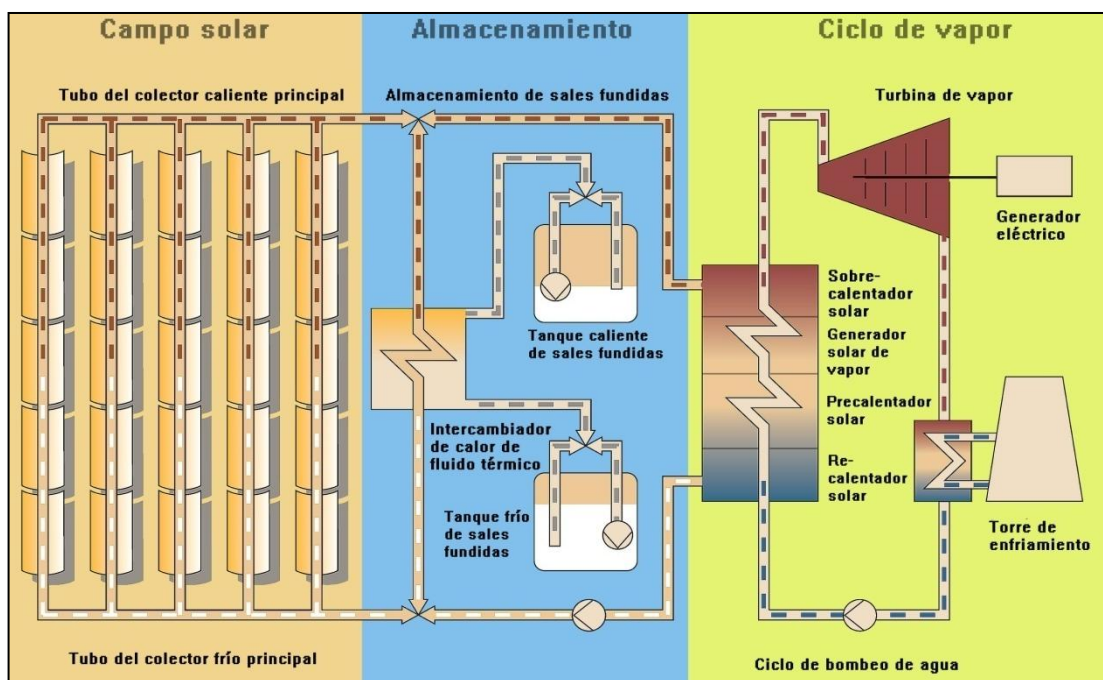


Figura 8: Esquema de funcionamiento de central solar con colectores parabólicos [32].



La tecnología de colectores cilindro-parabólicos puede incorporar almacenamiento de energía para poder producir electricidad en horas de oscuridad. Este almacenamiento se lleva a cabo en dos tanques de sales fundidas que almacenan el calor [33-35], al igual que en la central de torre. El sistema de almacenamiento (indirecto) consta de dos tanques de sales fundidas (60% NaNO_3 + 40% KNO_3), con temperaturas de trabajo de 291°C en el tanque frío y 384°C en el caliente [36, 37], siendo el tiempo máximo de almacenamiento de 7 horas para este tipo de centrales.

La radiación solar es captada por un fluido independiente a la sal fundida, en el campo de heliostatos [38]. Este fluido que circula a través de los colectores es un aceite sintético, actuando como fluido de transporte calorífico hasta un intercambiador de calor con la sal fundida, la cual se usa en funciones de almacenamiento de energía [39]. A continuación, y durante el ciclo de descarga, la sal pasa por un generador de vapor que acciona una turbina, obteniéndose electricidad.

Si las temperaturas que se desean alcanzar son moderadas (200°C) se puede usar como fluido captador de la radiación solar, agua desmineralizada o etilenglicol.

Para temperaturas entre 200 y 450°C se utiliza aceite sintético compuesto por difenileter ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) en un 75% y por bifenilo (hidrocarburo aromático con una fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$) en un 25%.

Este último hidrocarburo puede provocar problemas a alta temperatura por su riesgo de explosión, por lo que el control de su temperatura constituye un parámetro de seguridad en la central, limitándose por tanto la temperatura máxima de trabajo en estas centrales a 390°C.

La operación más importante a optimizar, en este tipo de centrales, es el rendimiento en la turbina de vapor, por lo que si la energía térmica recolectada en el campo solar es menor que el valor óptimo de rendimiento en la turbina, se utilizará la energía del almacenamiento, obteniendo así una alta eficiencia en todo momento.



La transferencia de calor debe ser lo más rentable posible por lo que existen investigaciones relacionadas con el diseño de los tubos receptores de la sal fundida, obteniendo buenos resultados en tubos en espiral con superficie rugosa, al mejorarse las pérdidas de radiación y convección, así como la transferencia de calor del receptor de sal fundida [40].

La incorporación de sistemas capilares tiene un gran potencial para mejorar la efectividad de los receptores solares, trabajando en la generación directa de vapor (*direct steam generation, DSG*) y colocados en los colectores donde existen dos fases estratificadas, las cuales están sujetas a un flujo de calor externo y pueden mantenerse mojados en su superficie interna si se tiene integrado un sistema apropiado de capilaridad [41].

La gran ventaja del uso de aceite sintético, es el bajo punto de congelación que posee (12°C), por el contrario se encuentra su elevado precio, lo que repercute en su uso como fluido de almacenamiento y la temperatura de descomposición (393°C), la cual limita la eficiencia del ciclo Rankine.

Respecto a estos fluidos, las sales inorgánicas mejoran la temperatura de relajación y las limitaciones de presión del aceite orgánico, ofreciendo una menor presión de vapor, así como diversas mejoras en las propiedades físicas.

Del mismo modo mejoran la eficiencia del ciclo Rankine, reduciéndose el número de heliostatos necesarios por MWe de planta solar construida [42].

El proyecto Arquimede (Sicilia), innova esta tecnología, introduciendo directamente la sal binaria $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$ en los tubos colectores, logrando alcanzar temperaturas máximas de almacenamiento de 550°C [43].

Este avance conlleva la eliminación del aceite sintético así como del intercambiador de calor entre el aceite y la sal.

En la figura 9 se reflejan los cambios que implicaría el uso directo de las sales fundidas en la planta de colectores parabólicos, destacando el considerable aumento en sus temperaturas de trabajo.

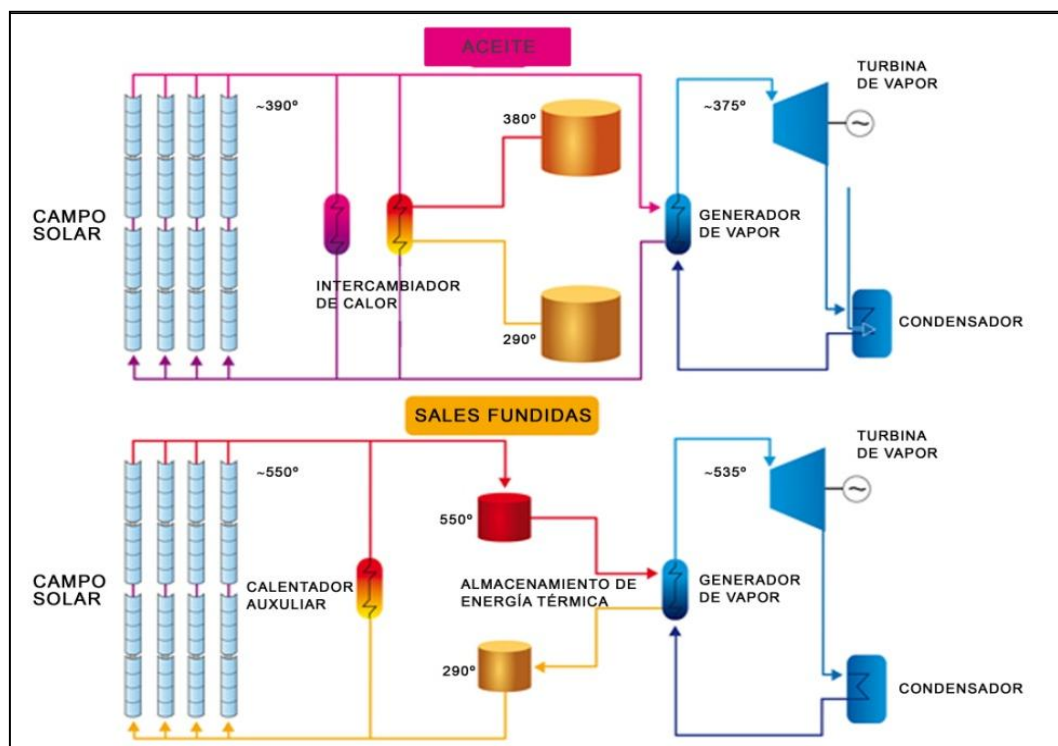


Figura 9: Diferentes esquemas de funcionamiento en plantas de colectores parabólicos usando aceite ó sal fundida [44].

Al introducirse directamente la sal fundida en los tubos colectores se deben llevar a cabo medidas de protección en los aceros en contacto con la sal a elevada temperatura.

El acero usado es el acero comercial AISI 316, el cual mediante un método patentado de pulverización (*sputtering*) por el grupo industrial Angelantoni S.A., refuerzan el acero con titanio, maximizándose la absorción de radiación solar y minimizándose las pérdidas de calor [44].

Este proyecto ha demostrado la validez de las sales fundidas para su uso como fluido de transferencia de calor, *Heat Transfer Fluid (HTF)*, en el campo solar, aunque existen numerosas líneas de investigación, las cuales proponen nuevos fluidos que puedan alcanzar una temperatura máxima de trabajo de 550°C pero que a su vez disminuyan el elevado punto de congelación de la sal solar 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 (223°C).

Las características principales de las tecnologías solares descritas, aparecen reflejadas en la tabla 1 [45].

Tabla 1: Principales características de las centrales solares de concentración.

	Colectores Parabólicos	Receptor Central	Disco Parabólico	Línea Fresnel
Ventajas	<ul style="list-style-type: none"> ■ Mayor desarrollo comercial con más de 16.000 millones de kWh de experiencia operativa; temperatura operativa potencial de hasta 500°C. ■ Eficiencia neta anual de probado rendimiento de la planta del 14% (radiación solar a potencia eléctrica neta) ■ Modularidad ■ Buen uso del terreno ■ La menor demanda de materiales ■ Concepto híbrido probado ■ Capacidad de almacenamiento 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Buenas perspectivas para grandes eficiencias de conversión, temperatura operativa potencial de más de 1000°C ■ Almacenamiento a altas temperaturas ■ Posible operación híbrida ■ Mejores para refrigeración en seco que en colectores y Fresnel ■ Mejores opciones para usar en lugares no llanos 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Eficiencias de conversión muy altas de más del 30%. ■ Modularidad ■ Integración de una forma más efectiva el almacenamiento térmico en una central térmica ■ Experiencia operativa de primeros proyectos de demostración ■ Fácil fabricación y producción en serie de las piezas necesarias ■ No requiere agua para refrigerar el ciclo 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Pueden adquirirse espejos planos y doblarse in situ, menos costes de fabricación ■ Posible operación híbrida ■ Muy alta eficiencia solar alrededor del mediodía solar.
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> ■ El uso de medio de transferencia térmica a base de aceite restringe hoy las temperaturas operativas a 400°C, por lo que se obtienen sólo moderadas calidades de vapor 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Los valores anuales de rendimiento previstos, los costes de inversión y su operación necesitan pruebas a mayor escala en operaciones comerciales 	<ul style="list-style-type: none"> ■ No hay ejemplos de uso comercial a gran escala ■ Objetivos de costes previstos de producción en serie aún por probar ■ Menor potencial de disponibilidad para integración a la red ■ Receptores híbridos aún en proceso de I+D 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Reciente entrada en el mercado, sólo hay pequeños proyectos operativos

Las características de las centrales solares termoelectricas (CET) están llamadas a jugar un papel relevante en la producción de electricidad a gran escala. Un factor importante a evaluar en este tipo de tecnología son sus costes de implantación.

Las tres centrales con mayor desarrollo (colectores parabólicos, disco Stirling y receptor central de torre) presentan diferencias de costes en la primera fase de implantación, aunque posteriormente proyectan costes de producción muy similares.

La evolución del coste generación de electricidad para estas tres tecnologías (figura 10) se ha equiparado en los últimos años y se estima que sea igual en las tres tecnologías en el año 2020, convirtiendo estas tecnologías en las fuentes energéticas renovables con un futuro más prometedor [46, 47].

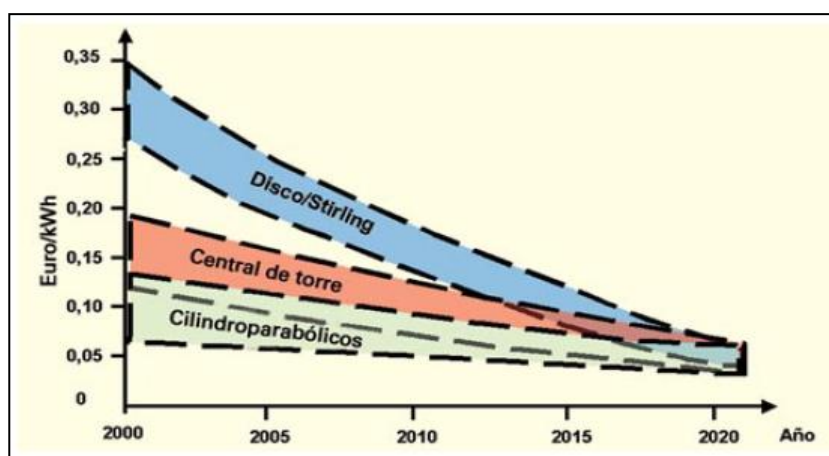


Figura 10: Estimación de costes para las tres principales tecnologías solares [47].

2.2 Sistemas de almacenamiento de energía en plantas solares:

Una vez estudiados los tipos de centrales solares en los que se puede almacenar energía, se van a analizar los tipos de almacenamiento existentes, así como la viabilidad de los mismos.

Desde el punto de vista técnico, las principales características que deben cumplir los sistemas de almacenamiento (sales de nitratos inorgánicos) son las siguientes:

- El material a almacenar debe tener una alta densidad energética.
- Debe existir una buena transferencia de calor entre el fluido que transfiere el calor y el que lo almacena.
- El material de almacenamiento debe tener buenas características mecánicas y químicas, ya que debe soportar muchos ciclos de carga y descarga, así como gradientes de temperatura muy severos, en pequeños intervalos de tiempo.

Para ello es importante definir los tres tipos principales de almacenamiento de energía térmica que se pueden encontrar: almacenamiento de calor latente, de calor sensible y de calor químico.

2.2.1 Almacenamiento de calor sensible:

Consiste en almacenar la energía que el material usado (sales fundidas) libera cuando su temperatura se reduce, al experimentar un cambio en su energía interna.

Además de la densidad y del calor específico, existen otras propiedades que influyen en el almacenamiento de calor sensible, como son la temperatura de operación, la conductividad térmica, difusión, presión de vapor y por último es muy importante tener en cuenta los costes [48].

Los materiales usados para almacenar energía sensible se mantienen sin cambio de fase en el rango de temperaturas del proceso de almacenamiento y el calor almacenado puede calcularse mediante la siguiente reacción:

$$Q = \rho C_p V \Delta T \quad [\text{Ec I}]$$

Siendo ρ , la densidad del material de almacenamiento, C_p el calor específico, V el volumen de material de almacenamiento utilizado y ΔT , el rango de temperatura.

Una gran variedad de fluidos han sido probados como materiales de almacenamiento, agua, aceites y sodio; destacando entre ellos, las sales fundidas.

Su elección atiende a que son líquidas a presión atmosférica, presentan una excelente relación entre la capacidad de almacenamiento y el precio, sus temperaturas de operación son compatibles con las altas presiones y temperaturas en las turbinas de vapor, y no son inflamables ni tóxicas (a diferencia de los aceites sintéticos).

Todos los tipos de centrales anteriormente estudiados utilizan este tipo de almacenamiento de energía.

2.2.2 Almacenamiento de calor latente:

La energía almacenada procede de un cambio de fase, generalmente sólido-líquido, que ocurre en los materiales de almacenamiento. Este método permite almacenar gran cantidad de energía en poco volumen, reduciendo considerablemente los costes.

Los sistemas de almacenamiento, de materiales con cambio de fase, PCM (*Phase change materials*) [49], tienen la ventaja de operar con una pequeña diferencia de temperatura entre los ciclos de carga y descarga, de este modo tienen una alta densidad de almacenamiento de energía comparado con el almacenamiento de calor sensible.

El diseño de centrales solares usando este sistema de almacenamiento está creciendo considerablemente debido a su alta eficiencia energética [50].

El problema de este método es que la mayoría de materiales PCM presentan una baja conductividad térmica y unas velocidades lentas de carga y descarga, con los consecuentes problemas que ello supone.

Para mejorar la baja conductividad térmica se utilizan aditivos [51], siendo uno de los más utilizados el grafito (el aspecto de este material, compuesto de sal y grafito se observa en la figura 11 a). Este material proporciona unos valores de conductividad térmica entre 5 y 10 W/m K (dependiendo del grafito embebido), mientras que el valor sin el aditivo para el material de almacenamiento era de 0,2-0,8 W/m K.

Durante la fusión, la expansión del volumen de sal estará limitada por la matriz de grafito y la presión en los poros tiende a aumentar. La principal consecuencia de este aumento de presión se refleja en un aumento progresivo de la temperatura de fusión de la sal a medida que se va reduciendo el calor latente.

El mayor inconveniente en este tipo de almacenadores es que mucha energía se utiliza en la fusión del material y se producen fugas debidas a la presurización de los poros [52, 53].

La mezcla salina junto con el grafito se encuentra almacenada en contenedores (figura 11 b) y a través de ellos pasan tubos con el fluido transportador del calor (dos fases de agua y vapor), produciéndose el intercambio de calor [54, 55].

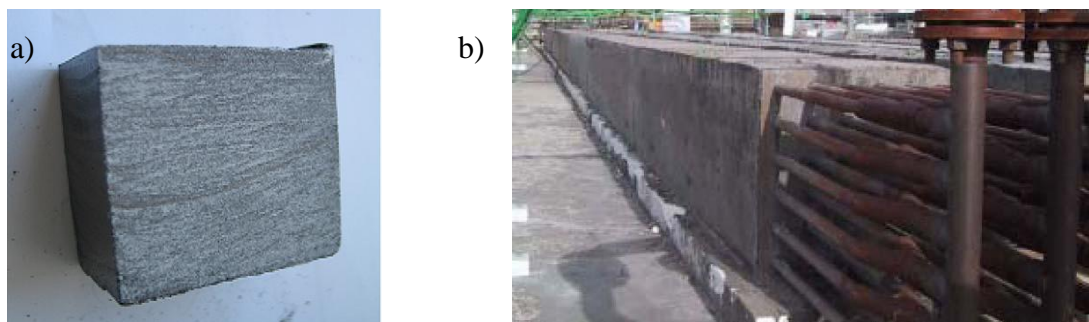


Figura 11: a) Material compuesto grafito/sal b) Contenedores de almacenamiento [54].

Es importante destacar este tipo de almacenamiento de energía ya que la mayoría de nitratos fundido propuestos en esta tesis, pueden tener también como campo de aplicación dicho sistema de almacenamiento [56-58], de hecho este sistema se ha implantado con buenos resultados en centrales solares con colectores cilindro-parabólicos [59].

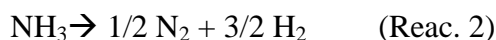
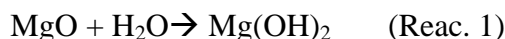
2.2.3 Almacenamiento de calor químico:

Para que este tipo de almacenamiento tenga lugar, es necesario que la reacción química involucrada en el proceso sea completamente reversible (con cinética rápida), ya que el calor recibido en el campo solar es usado para provocar una reacción endotérmica, almacenándose los productos de dicha reacción, los cuales al recombinarse liberan energía térmica (reacción exotérmica).

La ventaja de este almacenamiento respecto al resto viene dada por una alta densidad de energía, almacenamiento a temperatura ambiente durante largos periodos sin pérdida térmica y la posibilidad de transportar a largas distancias los productos. Estas características hacen de estos sistemas excelentes candidatos para el almacenamiento de energía procedente de las centrales termoeléctricas.



Dos ejemplos de reacciones químicas que cumplen estos requisitos son los siguientes:



Este sistema permite un gran almacenaje térmico y una duración indefinida, pero lamentablemente el diseño de una reacción termoquímica reversible está todavía en desarrollo experimental [60].

2.3 Corrosión a elevada temperatura:

Debido a la alta temperatura a la que se deben mantener los nitratos para evitar su solidificación, se van a encontrar fenómenos de corrosión en los aceros en contacto con estos fluidos, siendo este factor determinante en la selección de materiales para la construcción de equipos industriales.

Los principales métodos de corrosión a alta temperatura suelen agruparse en los siguientes grupos:

- **Oxidación:** Es la reacción de corrosión más importante a elevada temperatura. Los metales y las aleaciones se oxidan al operar a alta temperatura en aire o en medios altamente oxidantes, tales como atmósferas de combustión con exceso de aire u oxígeno. La oxidación en aire está presente en la mayoría de procesos industriales, siendo en muchos procesos a alta temperatura los principales productos de combustión: O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O .
- **Sulfidización:** Este proceso viene influenciado por la actividad del oxígeno, ya que cuando esta disminuye, el medio tiende a ser más sulfidizante y las reacciones de corrosión dependen de la actividad del sulfuro.
- **Carburización y Nitridación:** Ambos procesos se mantienen ligados al igual que la sulfidización con el oxígeno, y cuando la actividad de este último disminuye, el medio se vuelve más carburizante ó nitrizante, dependiendo de la composición del mismo.
- **Corrosión con gases halógenos:** En este caso la actividad de oxígeno influye de forma diferente.

En medios con contenido en cloro, la corrosión es atribuida a la formación de cloruros metálicos volátiles, un ejemplo de este proceso son las aleaciones con altos contenidos en molibdeno y wolframio, las cuales presentan altas velocidades de corrosión en este medio, debido a la presencia de oxicloruros volátiles.

- Corrosión mediante depósitos de cenizas/sales: Los medios corrosivos formados en la mayoría de procesos industriales tienden a formar depósitos salinos en la superficie de los metales en contacto con ellos a elevada temperatura. Estos depósitos salinos destruyen las capas de óxido protectoras generadas en la superficie del metal.
- Corrosión en sales fundidas y mediante metales líquidos: Estos métodos de corrosión a elevada temperatura presentan dependencia con la actividad del oxígeno, por ejemplo en la corrosión mediante sales fundidas, el ataque más severo corresponde a la interfase aire/sal, ya que es en esta zona donde el oxígeno alcanza su mayor actividad.

2.3.1 Aspectos termodinámicos en la corrosión a alta temperatura en presencia de gases.

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones de formación de los óxidos metálicos de interés industrial se encuentran favorecidas, puesto que transcurren con cambios de energía libre estándar (ΔG°) negativos a cualquier temperatura, tal y como se observa la figura 12.

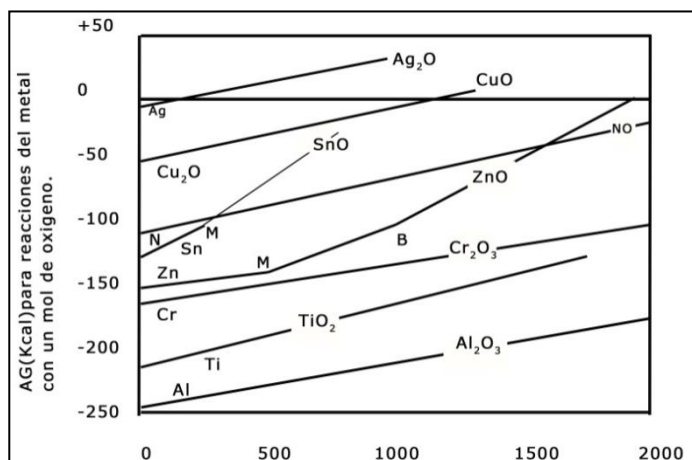


Figura 12: Valores de energía libre estándar con la temperatura para la formación de óxidos de algunos metales de interés industrial [61].

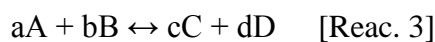


Estando ΔG , descrita por la segunda ley de la termodinámica:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{Ec. II}]$$

Donde ΔH y ΔS representan la variación de entalpía y entropía respectivamente, siendo T la temperatura.

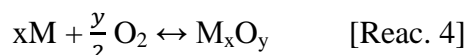
La energía libre de Gibbs para una reacción dada es:



la cual, puede ser expresada en términos de energía de Gibbs estándar ΔG^0 , mediante la ecuación III:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad [\text{Ec. III}]$$

Donde ΔG^0 es la variación de energía libre de una reacción cuando todas las especies presentes están en sus estados estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura y “ a ” es la actividad termodinámica de las especies, la cual describe la desviación del estado estándar. Por ejemplo, en la oxidación de un metal mediante la reacción 4:



donde M es el metal reactante, M_xO_y es el óxido formado, x e y son los moles de metal y oxígeno, respectivamente en un mol de óxido. La energía de Gibbs para la reacción es:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x (a_{O_2})^{y/2}} \quad [\text{Ec. IV}]$$

En la mayoría de los casos, la actividad de los sólidos (metal y óxido) es constante, es decir, son iguales a 1 para sólidos puros, por lo tanto en términos de temperatura relativamente alta y presión moderada en reacciones de oxidación, a_{O_2} se puede aproximar a su presión parcial. Por lo tanto en el equilibrio, donde $\Delta G = 0$:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_{prod}}{a_{react}} \approx \frac{y}{2} RT \ln P_{O_2} \quad [\text{Ec. V}]$$

Siendo P_{O_2} , la presión parcial de oxígeno.

De todo ello se deduce que en unas determinadas condiciones estándar, si la presión de disociación del óxido es superior a la presión parcial de oxígeno en el ambiente, el óxido deja de ser estable y se descompondrá dando lugar al metal y al oxígeno. Por otra parte, si la presión de oxígeno externa es superior a la de disociación del óxido, el óxido será estable en esas condiciones y no se descompondrá.

Los óxidos metálicos pierden estabilidad a medida que se aumenta la temperatura. En el diagrama de *Ellingham/Richardson*, en la figura 13, están representadas las variaciones de energía libre en condiciones estándar, en función de la temperatura para los distintos óxidos.

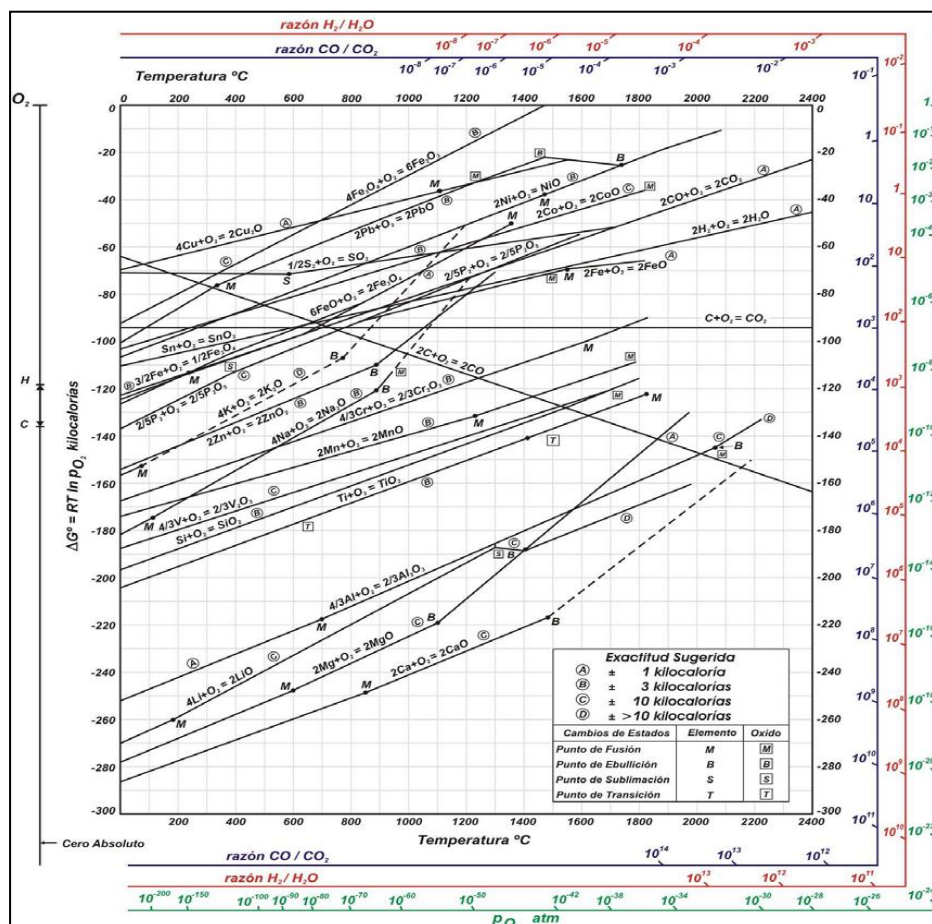


Figura 13: Diagrama de Ellingham/Richardson de formación de óxidos [61].



Este diagrama permite determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los distintos óxidos. Los óxidos cuyas reacciones de formación tienen valores menores de energía libre son los más estables y los que van a tener una mayor tendencia a formarse, permitiendo obtener la presión parcial de O_2 , la cual viene dada por la expresión:

$$P_{O_2} = \exp \frac{\Delta G^0}{RT} \quad [\text{Ec. VI}]$$

Estos diagramas de equilibrio presentan las siguientes limitaciones, por lo que deben consultarse con precaución:

- Los diagramas corresponden únicamente a condiciones de equilibrio, obviando posibles subenfriamientos en el material tras los cuales no recuperan la situación de equilibrio.
- No consideran la formación de especies gaseosas que pueden variar las condiciones de equilibrio, así como la formación de productos intermedios.
- Solo se tienen en cuenta componentes puros, omitiendo las impurezas normalmente presentes en procesos industriales.
- Los diagramas se basan en datos termodinámicos sin tener en cuenta consideraciones cinéticas.

2.3.2 Procesos de oxidación a elevada temperatura:

El grado de oxidación de un metal es un parámetro importante para predecir su duración en un medio corrosivo. El estudio del mecanismo de la reacción se basa fundamentalmente en la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado en función del tiempo, siendo importante su determinación para conocer el grado de oxidación de los materiales estudiados.

El fenómeno de oxidación que experimenta un material expuesto a una atmósfera con alto contenido de oxígeno a elevada temperatura se suele describir mediante un mecanismo como el que se muestra en la figura 14.

La superficie metálica adsorbe el gas en forma de oxígeno molecular y se produce una nucleación de óxidos en sitios preferenciales de la superficie, tras lo cual este óxido crece de forma lateral hasta formar una película que cubra toda la superficie metálica.

La capa de óxido proporciona al metal un “escudo” protector que actúa como barrera entre el gas y el metal.

Para que continúe el crecimiento de las capas se requiere que los electrones puedan moverse a través de la capa de óxido, hasta reaccionar el oxígeno que se adsorbe sobre la superficie. Los iones metálicos y los iones de oxígeno se pueden mover a través de la capa de óxido.

En la formación de la capa se producen tensiones que pueden crear cavidades o microcavidades en la película de óxido, pudiendo difundir el oxígeno dentro del metal. Estas cavidades pueden modificar el mecanismo de oxidación produciendo una falla en la protección del material.

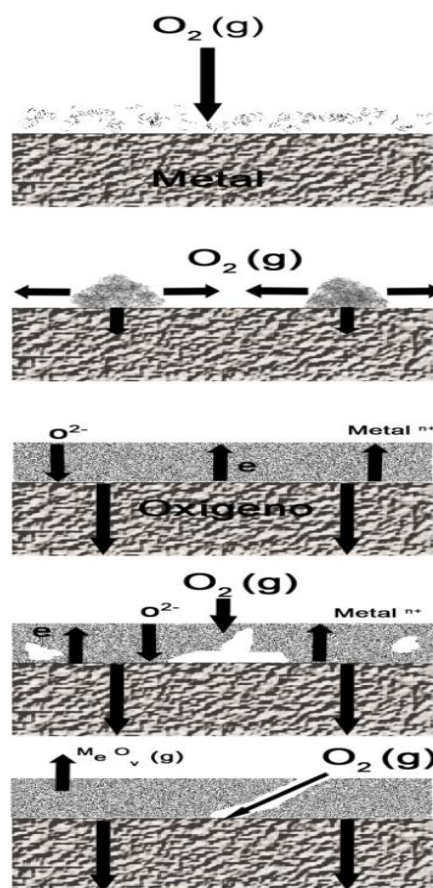
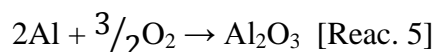


Figura 14: Esquema del mecanismo de oxidación a elevada temperatura en presencia de oxígeno[62].

2.3.3 Mecanismos de oxidación:

En 1923 N.B. Pilling y R.E. Bedworth clasifican los metales susceptibles de ser oxidados en dos grupos: aquellos que forman capas de óxido protectoras y los que no [63]. Postulan que, el metal genera capas no protectoras en su superficie si el volumen de capa de óxido es menor que el volumen de metal que reacciona, por ejemplo, en la oxidación del aluminio:



En estas condiciones se define la relación de Pilling-Bedworth como:

$$\frac{\text{Volumen de 1 mol Al}_2\text{O}_3}{\text{Volumen de 2 moles de Al}}$$

donde el volumen puede ser calculado a partir de los pesos atómicos y moleculares, junto con las densidades de las fases.

Si dicha relación es menor de 1, como en el caso de los metales alcalinos y alcalinotérreos, sus capas de óxido son normalmente frágiles, porosas y poco protectoras.

Si es mayor de 1, la capa generada es protectora y la oxidación solo puede darse mediante difusión en estado sólido, la cual es lenta incluso a elevada temperatura.

Si es mayor de 2, las tensiones de compresión generadas en la interfase metal/óxido al obtenerse capas más gruesas pueden generar desprendimientos de la misma, dejando al material desprotegido en algunas zonas.

La teoría de Pilling-Bedworth tiene numerosas excepciones y no debe generalizarse, su principal defecto es asumir que los óxidos metálicos crecen por difusión del oxígeno a través de una capa de óxido hacia el metal. De hecho, es más común que los iones metálicos difundan a través de la capa de óxido hacia el gas.

A pesar de estas excepciones, estos autores fueron los primeros en intentar explicar los procesos mediante los cuales los metales reaccionan con gases y en muchos casos la fórmula propuesta es correcta.

- Defectos estructurales de los óxidos iónicos:

Los óxidos formados en los procesos de corrosión suelen presentar defectos estructurales los cuales les otorgan diferentes características, por lo que es importante el estudio de los mismos.

Los compuestos iónicos presentan defectos estructurales Schottky y/o Frenkel, los cuales les confieren conductividad iónica.

Los defectos Schottky son combinaciones de vacantes aniónicas y catiónicas en una proporción adecuada para mantener la neutralidad eléctrica.

La figura 15 muestra un esquema de este tipo de defectos, los cuales consisten en un continuo movimiento de iones hacia huecos adyacentes, produciendo transferencias de masa y conductividad eléctrica.

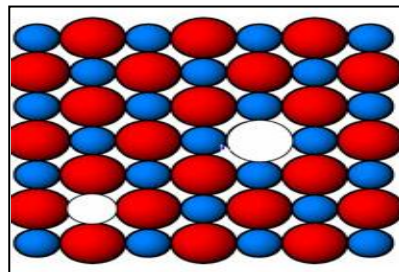


Fig 15: Defectos Schottky

Los defectos Frenkel (figura 16) también presentes en los cristales iónicos, son la combinación de una vacante catiónica y un catión intersticial. Los cationes metálicos son generalmente más pequeños que los aniones oxígeno y la conductividad eléctrica dependerá de la difusión catiónica dada intersticialmente y de la difusión de los cationes hacia estas vacantes catiónicas generadas [64, 65].

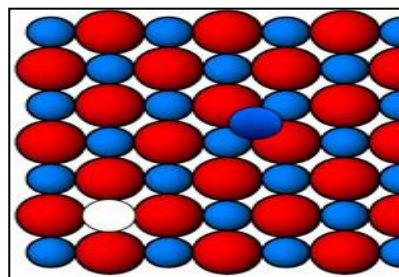


Fig 16: Defectos Frenkel

Los óxidos metálicos prácticamente nunca son estequiométricos y no pueden crecer simplemente por difusión de defectos Schottky y Frenkel, por lo que para que la oxidación continúe, cuando el metal está protegido por una capa de óxido, los electrones deben migrar desde el metal a través del óxido y llegar a la interfase óxido/gas, lo cual está favorecido por la formación de estos defectos intrínsecos al material.

Los óxidos formados generalmente en la superficie metálica son semiconductores electrónicos, los cuales también permiten el transporte de iones a través de la capa de óxido formada, la cual puede diferenciarse entre los de tipo-p (óxidos con déficit de metal), que son no estequiométricos y presentan vacantes catiónicas, y los de tipo-n, los cuales presentan más cantidad de electrones libres que de huecos.



Para la mayoría de metales y aleaciones el proceso de oxidación transcurre principalmente siguiendo tres leyes cinéticas: lineal, parabólica y logarítmica.

Es importante destacar que estas leyes se ajustan a condiciones ideales para metales y aleaciones, produciéndose fácilmente desviaciones en casos experimentales.

- Ley lineal:

Si la superficie metálica no se encuentra cubierta por una capa protectora de óxido, la velocidad de oxidación normalmente permanece constante con el tiempo, y el proceso de oxidación es controlado por la reacción química principal que rige el proceso.

Este tipo de comportamiento es el que se espera cuando la capa se desprende o se agrieta debido a las tensiones internas o cuando se forma una capa porosa y no protectora.

La ecuación cinética que sigue esta ley se expresa como:

$$\frac{dx}{dt} = k_L \text{ e integrándose esta ecuación, obtenemos:}$$

$$x = k_L t \quad [\text{Ec VII}]$$

Donde x representa el cambio de masa, t el tiempo y k_L es una constante lineal.

La oxidación nunca llega a caer, y tras una larga exposición a elevada temperatura, el material llega a destruirse.

- Ley parabólica:

La cinética de reacción se ajusta a una ley parabólica cuando el proceso de oxidación está controlado por la difusión (en estado sólido) de especies a través de la capa de óxido formada [66]. Este tipo de oxidación produce un incremento del espesor de la capa de óxido con el tiempo, ocasionando que se dificulte la difusión de especies a través de la misma, lo que da lugar a una disminución de la velocidad de oxidación, es decir:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p}{x}$$

Integrando esta expresión se obtiene la ecuación correspondiente a la ley parabólica:

$$x^2 = \frac{K_p}{2} t \quad [\text{Ec VIII}]$$

Donde x es la variación de masa, t el tiempo y k_p es la constante parabólica.

- Ley logarítmica:

La ley logarítmica se cumple cuando a bajas temperaturas se ha formado sobre la superficie metálica una pequeña capa de óxido (por debajo de 100nm) y la cinética de la oxidación está controlada por procesos de transporte que se producen cerca de la película de óxido. Se caracteriza por la formación de una capa muy rápida al inicio aunque después el grado de corrosión es muy lento ó casi despreciable [67].

Esta ley es característica de procesos de oxidación que ocurren a temperaturas entre 300 y 400°C. La ecuación logarítmica es la siguiente:

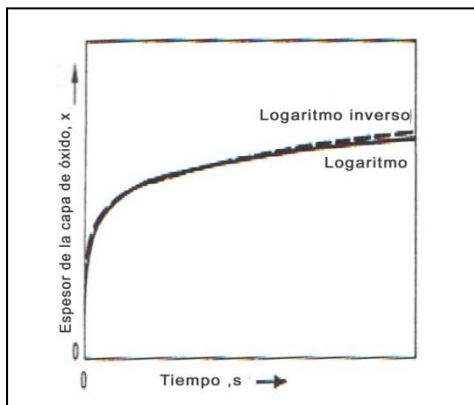
$$x = k_e \log (at + 1) \quad [\text{Ec IX}]$$

Siendo x el cambio de masa, t el tiempo y k_e y a son constantes.

Esta ley puede presentar una ecuación logarítmica inversa:

$$\frac{1}{x} = b - k_i \log t \quad [\text{Ec X}]$$

Donde b y k_i son constantes.



Ambas ecuaciones cinéticas son similares y resulta difícil distinguirlas experimentalmente (figura 17).

Figura 17: comparativa leyes cinéticas logarítmicas [61].

La figura 18 muestra el trazado general de las distintas leyes cinéticas.

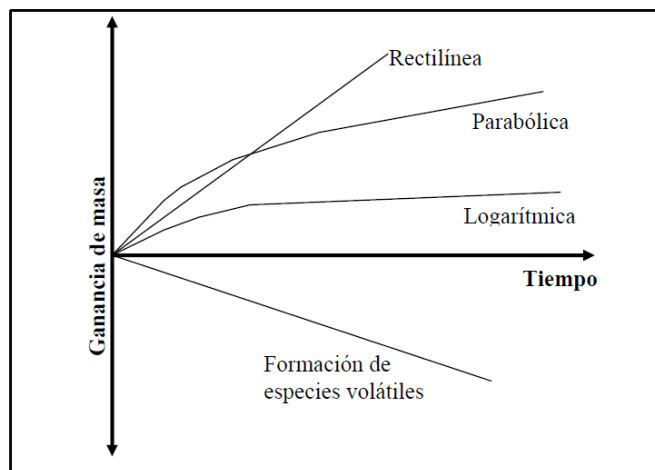


Figura 18: Representación esquemática de los tipos de leyes cinéticas de oxidación [61].

Estas dos últimas leyes cinéticas son las que van a regir los principales procesos de corrosión en la presente investigación.

Un gran número de teorías han sido formuladas para explicar el mecanismo de oxidación en las primeras etapas de los procesos a alta temperatura que cumplen una ley cinética logarítmica.

De todas ellas (Hauffe-Ilchner, Grimley-Trapnell, Uhlig) la más aceptada es la descrita por Cabrera-Mott [68], la cual propone que los electrones pueden atravesar fácilmente la capa de óxido desde el metal, mediante efecto túnel, hasta alcanzar el oxígeno adsorbido en la superficie óxido-gas y formar aniones oxígeno. Para una capa de 1nm de espesor se obtiene una intensidad de campo eléctrico de 10^7 V/cm, potencial capaz de enviar los electrones del metal a través de la capa de óxido.

Estas teorías postulan que la cinética es dependiente de la transferencia de cationes (o aniones) en el óxido, es decir, del movimiento de los iones a través del óxido. Si la capa de óxido formada es más gruesa ($>100\text{nm}$), la intensidad de campo decrece y deja de tener efecto en los iones por lo que la dependencia cinética del mecanismo cambia.

Normalmente las cinéticas de oxidación en procesos de corrosión a elevada temperatura están controladas por cinéticas parabólicas, en las que la transferencia de masa debe ser el resultado de la difusión de iones metálicos desde la superficie del metal a través de la capa de óxido hacia los aniones oxígeno adsorbidos en la superficie, o viceversa. Los átomos o iones difunden a través de sólidos debido a muchos mecanismos.

El mecanismo más común es la difusión a través de las vacantes presentes en los óxidos iónicos (Schottky y Frenkel, fig 19 a, b), pero se puede dar una tercera situación (c), cuando el llenado de intersticios se realiza en una dirección preferencial y ésta puede extenderse a lo largo de los espacios atómicos.

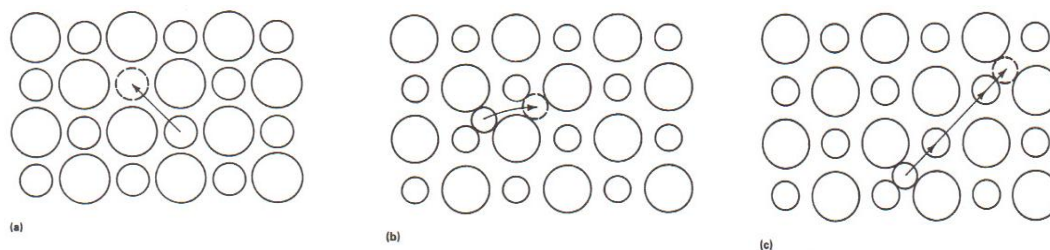


Figura 19: Defectos a)Schottky b)Frenkel c) Intersticios en dirección preferencial.

Las leyes cinéticas que se van a observar en los procesos de corrosión evaluados en esta tesis van a seguir una la ley cinética parabólica, la cual está controlada por la difusión de especies.

Dentro de esta ley cinética, la teoría más aceptada para su comportamiento es la de Wagner [69], la cual asume que la oxidación del metal (M) a través de un oxidante (X) de la fase gas, dará como resultado la formación de diferentes especies de M y X.

Si los compuestos forman una capa continua en el metal, la difusión de M y/o X a través de esta capa será necesaria para que se de dicha reacción, por lo que la etapa limitante de la reacción será esta difusión.

La velocidad de crecimiento de la capa de oxido (x), se expresa en la siguiente ecuación:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \quad [\text{Ec. XI}]$$

Donde k' es la constante de velocidad parabólica, la cual tiene las unidades cm^2/s .

Dicho modelo explica la cinética parabólica asumiendo que:

- La capa de óxido es compacta y perfectamente adherente.
- La etapa limitante del proceso es la migración de iones y electrones a través del óxido.
- Se establece un equilibrio termodinámico en las interfases metal-óxido y óxido-gas.
- El óxido no presenta grandes desviaciones de la estequiometría.
- Se establece también un equilibrio local a lo largo de toda la capa de óxido.
- El espesor de la capa de óxido es mayor que el espesor de las zonas en las que ocurren fenómenos de transporte de carga.
- La solubilidad del oxígeno en el metal es despreciable.

La fuerza impulsora de la migración son los gradientes de actividad de los iones metálicos y no metálicos que se establecen debido a que en las interfases metal-óxido y óxido-metal existe equilibrio termodinámico [70]. Así, los iones metálicos y no metálicos tienden a migrar en direcciones opuestas y las cargas de los iones hacen que también se generen gradientes de potencial eléctrico (Fig. 20).

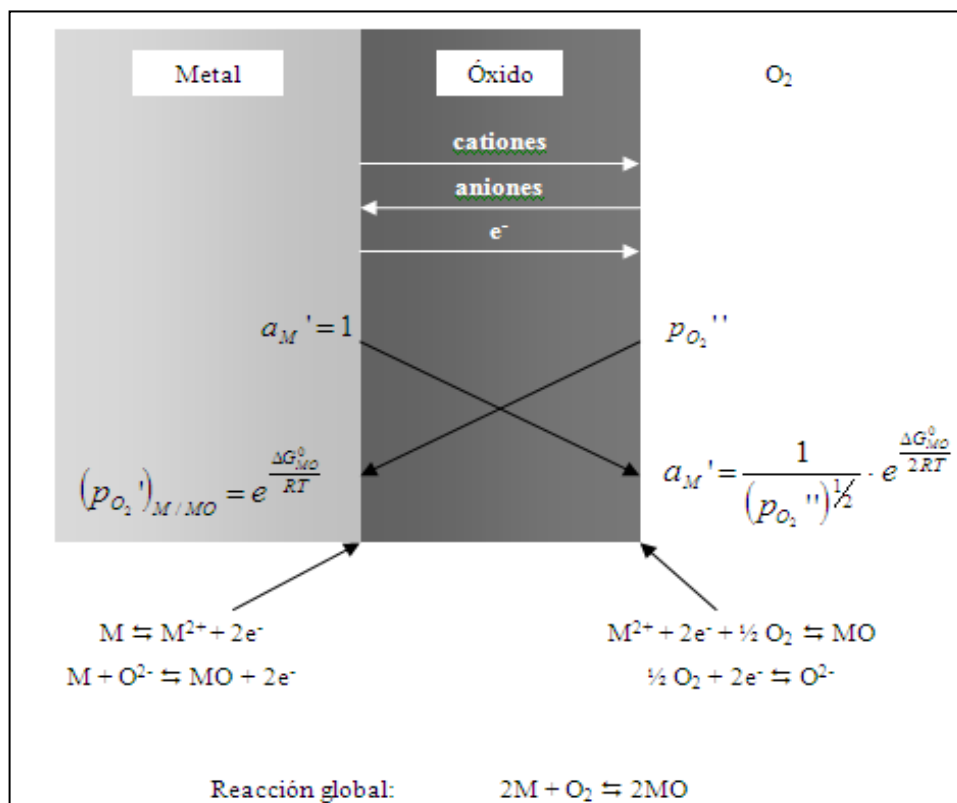


Figura 20: Esquema de la formación de capa de óxido de acuerdo con la teoría de Wagner [70]



Los postulados de la teoría de Wagner son generalizados a un metal puro y los procesos de oxidación reales son más complicados, pudiéndose observar, en el caso de las reacciones con oxígeno, las siguientes situaciones:

- Los metales en la aleación pueden presentar diferentes afinidades con el oxígeno, reflejadas en las diferentes energías libres de formación de los óxidos.
- Pueden obtenerse óxidos ternarios o superiores.
- Los óxidos pueden presentar cierta solubilidad sólida entre ellos.
- Los iones metálicos tendrán diferentes movibilidades entre las fases de óxido, así como los metales tendrán diferente difusividad en la aleación.
- La difusión de oxígeno en la aleación puede provocar la oxidación interna de uno o más elementos de reacción.

Las características deseadas para una capa de óxido protectora son:

- Alta estabilidad termodinámica, para anteponer su formación a cualquier otro producto.
- Baja presión de vapor, ya que así el óxido formado será sólido y no se evaporará a la atmósfera.
- Radio de Pilling-Bedworth mayor de 1 para obtener una capa de óxido que cubra completamente al material.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes, para que la capa tenga un lento crecimiento.
- Alta temperatura de fusión.
- Una buena adherencia al sustrato metálico conlleva un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, lo cual evita tensiones en la formación de la capa y su posible fractura.

Los metales puros que pueden oxidarse a más de un estado de oxidación, formarán una serie de óxidos, generalmente en capas separadas [71].

Por ejemplo en el hierro (valencias +2, +3), a alta temperatura (570°C) se forma una capa interna de Fe_3O_4 y otra externa de Fe_2O_3 .

A temperaturas superiores a 570°C se produce una capa más interna de wustita (FeO), formándose siempre en la interfase metal-óxido. Por debajo de esta temperatura no es estable termodinámicamente y únicamente se forma magnetita y hematita. La figura 21 muestra el diagrama de fases Fe-O, mostrándose las zonas de estabilidad en función de la temperatura y el % en peso en oxígeno.

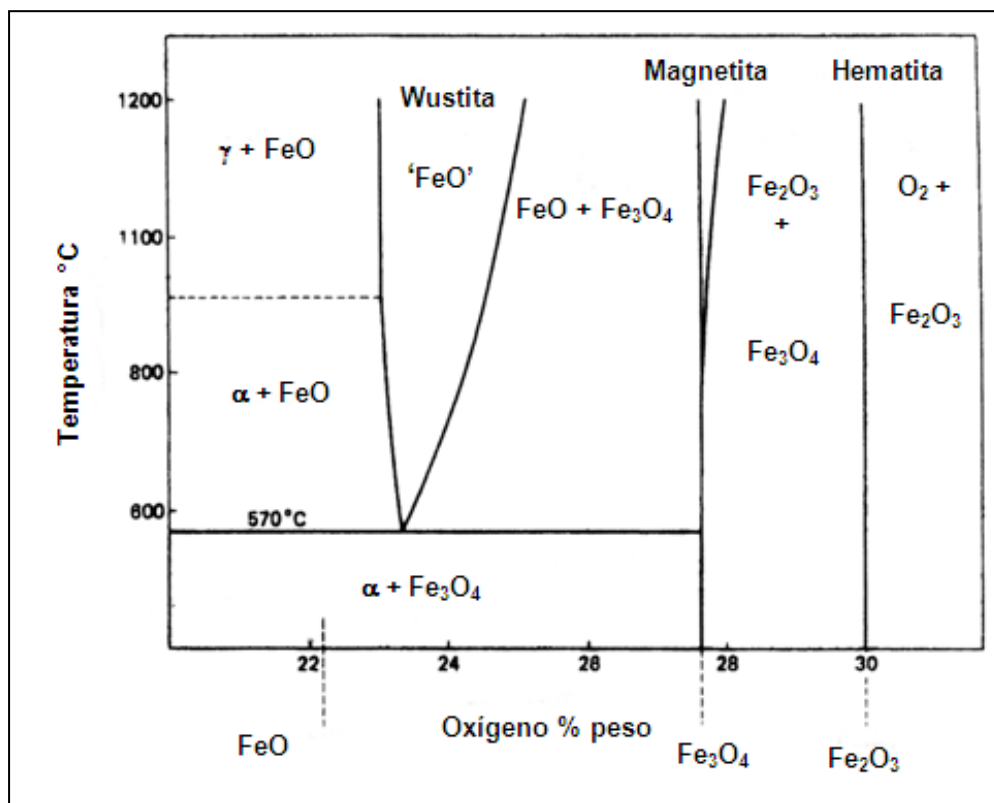


Figura 21: Diagrama de fases Fe-O [71].

La magnetita, Fe_3O_4 , es una espinela inversa en la que los cationes Fe^{2+} ocupan los huecos octaédricos y la mitad de los cationes Fe^{3+} ocupan los huecos tetraédricos. Presenta vacantes catiónicas tanto en las posiciones octaédricas como en las tetraédricas.

Por otro lado, la hematita (Fe_2O_3) a altas temperaturas, cuando se forma a partir de la oxidación de magnetita, presenta una estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta estructura es tipo corindón, y consiste en un empaquetamiento hexagonal de aniones en el cual los cationes Fe^{3+} ocupan los intersticios.



La formación de hematita puede darse como consecuencia de la difusión de cationes de hierro por vía intersticial, hacia la interfase hematita-aire o mediante la difusión de iones oxígeno por vía de vacantes aniónicas hacia la interfase magnetita-hematita.

En general, el producto de menor valencia (óxido más interno) será de tipo-p debido a la facilidad con la que se forman los huecos electrónicos y las vacantes catiónicas, mientras que los óxidos más externos serán de tipo-n debido a las vacantes aniónicas, características de estos tipos de óxidos.

La formación de estas capas de oxido en el material producen tensiones que van a influir en las características protectoras de la capa, en las cuales tienen mucha influencia los cambios de temperatura ya que se pueden producir, durante el crecimiento, recrystalizaciones tanto del metal como del oxido, produciendo cambios en el comportamiento. Al aliviarse estas tensiones se pueden producir daños en la capa, perdiéndose parcial o totalmente la protección frente a la oxidación.

Se pueden diferenciar diversas tensiones en las capas de oxido generadas en un proceso de oxidación a elevada temperatura:

- **Tensiones de crecimiento:** Este efecto no está definido correctamente por el coeficiente de Pilling-Bedworth y otros factores pueden tener un efecto más condicionante. Los óxidos policristalinos presentan tensiones de crecimiento a lo largo de sus límites de grano debido a que se orientan en direcciones preferenciales. Otro ejemplo de tensiones generadas en el óxido durante la etapa de crecimiento es observado en la desviación estequiométrica de los óxidos, ya que uno de los componentes puede ser oxidado preferentemente. Si la difusión en la aleación es demasiado baja para mantener una composición constante en la interfase metal/óxido se generan tensiones entre ellas. Del mismo modo, la difusión de oxígeno en el material produce tensiones de compresión en el metal. La geometría de la superficie también puede otorgar una tensión adicional, dificultando la adherencia del oxido.



- **Tensiones de transformación:** La oxidación preferencial de uno de los componentes de una aleación puede alterar la composición de la aleación dando lugar a transformaciones de fase cristalográfica. El cambio de volumen que acompaña a estas transformaciones es el responsable de las tensiones entre el metal y el óxido.
- **Tensiones térmicas:** Un caso común de fallo en los óxidos protectores generados en la superficie de un metal es debido a la tensión creada al bajar desde la temperatura de reacción hasta temperatura ambiente. El estrés generado en el óxido es directamente proporcional a la diferencia en los coeficientes de expansión lineal entre el óxido y el metal.

En la mayoría de los casos, la expansión térmica del óxido es menor que la del metal por lo que al producirse el enfriamiento, éste puede venir acompañado de desprendimientos de óxido del metal o de otros óxidos en el caso de formarse multicapas.

Las tensiones generadas en el crecimiento de capas de óxido o durante los cambios de temperatura, pueden relajarse si el óxido presenta porosidad, del mismo modo si la temperatura es alta, la tensión puede alcanzar el límite de elasticidad tanto del metal como del óxido provocando un alivio del estrés causado por la deformación plástica.

Las tensiones de ruptura relajan rápidamente las tensiones de crecimiento en la capa de óxido, las cuales provocarían un cambio en la cinética de oxidación.

Una ruptura periódica de las capas de óxido provoca un aumento en la cinética parabólica al producirse un ataque más severo por parte del gas oxidante en el metal, ya que este queda momentáneamente sin protección.

El ataque provoca la generación de una nueva capa y la recuperación del comportamiento parabólico, el cual presenta una curva característica como se observa en la figura 22 a).

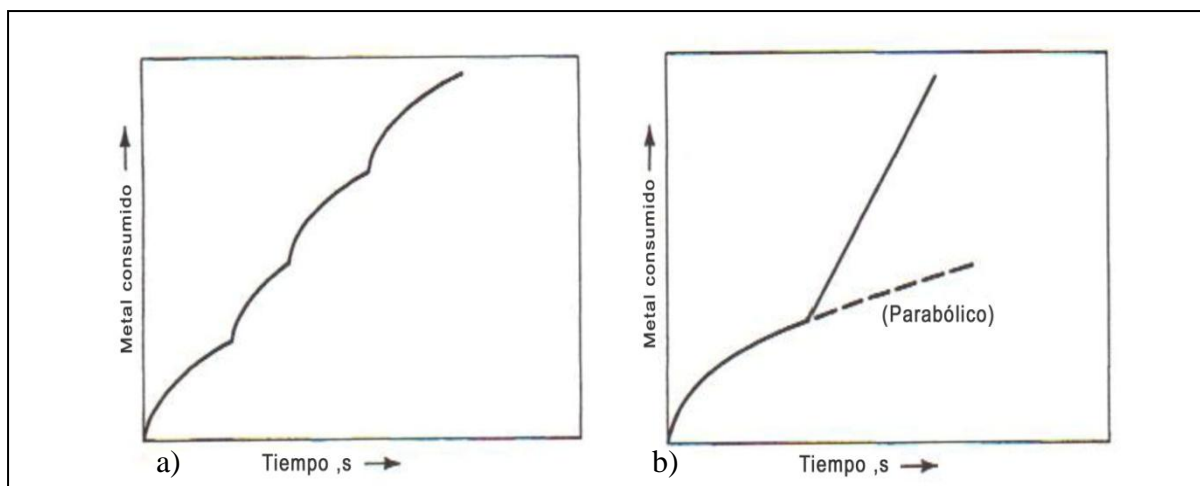


Figura 22: Curvas características en a) pérdida y recuperación de capa y b) pérdida total de capa protectora en cinética parabólica [61].

El resultado del primer caso puede resumirse en una cinética de oxidación lineal “lenta”. La situación que se refleja en la figura 22 b) corresponde a una cinética parabólica en la cual se produce un desprendimiento de la capa generada en la superficie del metal, convirtiéndose en una cinética lineal.

Esta situación suele darse en aleaciones en las que se produce la oxidación selectiva de alguno de sus componentes, perdiéndose las características protectoras de la capa.

Otro fenómeno a destacar en el comportamiento de las capas de óxido formadas en procesos de oxidación, son los fenómenos de descohesión y formación de bicapas. En el crecimiento de óxidos mediante difusión catiónica, la capa de óxido puede alcanzar un espesor en el cual la deformación plástica de esta no puede ajustarse al retroceso de la superficie metálica, punto en el cual la descohesión entre la interfase metal/óxido comienza.

Sin embargo la oxidación en la interfase óxido/gas continua ya que los cationes continúan difundiendo a través de la capa desprendida debido al gradiente de potencial químico generado en la capa.

En la capa más próxima a la superficie metálica, la concentración catiónica disminuye, por lo que se incrementa el potencial químico del oxígeno en esa zona. Este incremento lleva asociado un aumento en la presión parcial de oxígeno en la interfase entre el óxido y el metal.

El oxígeno migra a la superficie metálica y si la presión es mayor a la presión disociada del oxígeno en equilibrio con el metal, una capa interna de óxido empieza a formarse en el metal. Esta capa formada suele presentar porosidad aunque posea la misma composición que la capa compacta externa.

Este mecanismo de formación de bicapas aparece esquematizado en la figura 23.

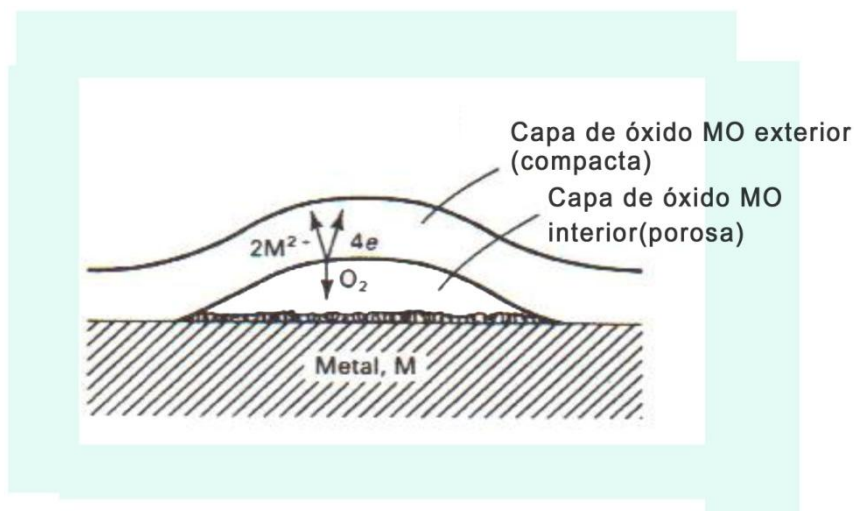


Figura 23: Mecanismo de formación de bicapas [61]

Por otro lado, en los procesos a elevada temperatura ($550^{\circ}C$) evaluados en esta investigación, los aceros ensayados presentan alto contenido en cromo (aceros inoxidables), al ser el elemento aleante que mejores resultados aporta a la hora de generar capas de óxidos protectoras.

Si el contenido en Cr es bajo ($<10\%$), se forma una capa protectora de espinela y aumentando el contenido en Cr ($>12\%$) en los aceros puede formarse Cr_2O_3 .

En la figura 24 se observa la variación de la velocidad de oxidación y la estructuración de las capas de óxido de un acero en función del contenido en Cr.

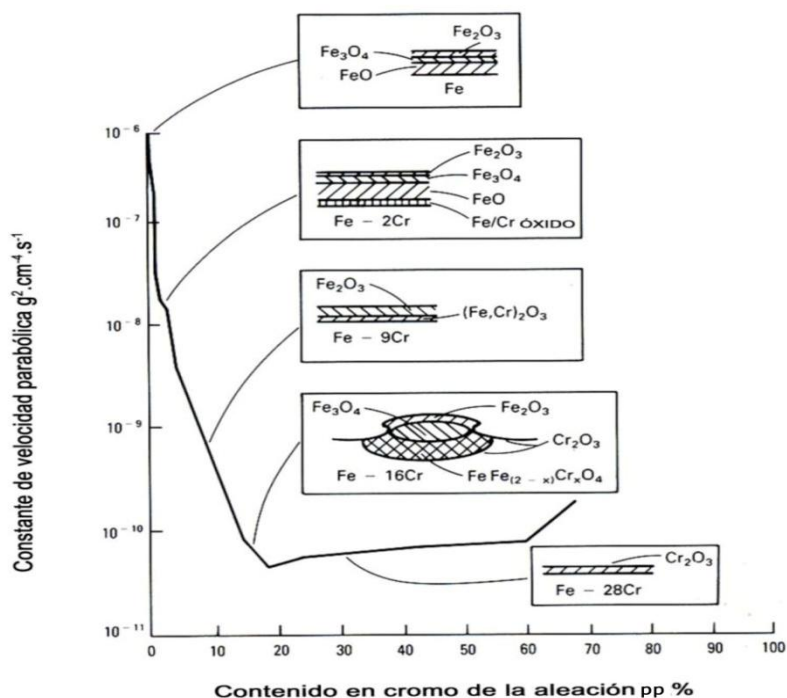


Figura 24: Estudio de la corrosión en la superficie de un acero en función del contenido de Cr en la aleación [61].

2.4 Corrosión en sales fundidas:

Una vez introducidos los conceptos generales de oxidación a elevada temperatura, se van a abordar con más detalle los fenómenos de corrosión por sales fundidas.

La corrosión catastrófica de metales y aleaciones (hot corrosion) es un proceso de degradación que se produce cuando una sal o una mezcla salina, se deposita o condensa en forma de cenizas sobre un material metálico.

El ataque corrosivo se acelera cuando los componentes del sistema alcanzan las temperaturas de fusión del depósito salino, produciéndose la formación de un electrolito iónico estable a elevada temperatura, el cual ejerce una acción fundente sobre el óxido protector, deteriorándolo por disolución y favoreciendo el transporte de especies oxidantes hacia el metal y de iones metálicos hacia la sal, iniciando así la etapa de propagación o ataque acelerado.



En la interfase metal-óxido, ocurre el desprendimiento de los iones metálicos lo que produce que en la interfaz óxido-sal la disolución de la capa protectora sea acelerada. El producto de corrosión MO avanza hacia el seno de la película de sal fundida y se precipita como un óxido poroso no protector [72].

La formación de este electrolito salino de naturaleza iónica favorece los fenómenos de transporte por migración de las especies cargadas (M^{n+}), no siendo necesaria la presencia de oxígeno disuelto en el medio fundido para que tenga lugar la reacción catódica, ya que las reacciones que intervienen en el proceso pueden generar oxígeno en reacciones secundarias.

Es de destacar que la composición del electrolito fundido en contacto con el material metálico va cambiando con el tiempo, ya que los productos de corrosión formados pasan al medio fundido. A su vez la superficie del material metálico también se modifica con el tiempo, provocando en algunos casos que la cinética cambie de lineal a parabólica o logarítmica [73].

La corrosión catastrófica por sales fundidas ha sido muy estudiada en los últimos años en procesos industriales a alta temperatura (turbinas de gas, incineradoras de residuos, cámaras de combustión...). En este tipo de procesos industriales suelen estar involucrados sulfatos de sodio y magnesio, en los que se han estudiado dos tipos de fenómenos corrosivos a diferentes temperaturas:

2.4.1 Corrosión en Caliente Tipo I:

Este tipo de corrosión ocurre a temperaturas superiores a 850°C, cuando el depósito de sal se encuentra en estado líquido y no requiere altas concentraciones de azufre para propagarse.

Durante la etapa de iniciación los elementos de la aleación se oxidan causando la reducción de algunas especies de la sal fundida. El ataque no es muy severo y como resultado, se forma una leve “barrera de productos de reacción”.

Con el tiempo, esta “barrera” deja de ser protectora debido a la formación de especies que son solubles en la sal fundida y que a su vez permite la disolución del sustrato en la sal fundida con lo que comienza la etapa de propagación que ocurre a mucha mayor velocidad. Este mecanismo se conoce como “mecanismo de reflujo”.

2.4.2 Corrosión en Caliente Tipo II:

Este tipo de corrosión ocurre entre 500 y 800°C, temperaturas a las cuales la fase líquida de la sal se forma únicamente por la disolución de varios productos de corrosión. Ocurre por debajo del punto de fusión del Na_2SO_4 puro y se caracteriza por un ataque de forma localizada con una pequeña formación de sulfuros cerca de la interfaz metal – óxido (MO)[74].

En la figura 25 se representa la velocidad de corrosión en función de la temperatura mostrando el aumento de corrosión en los rangos señalados anteriormente.

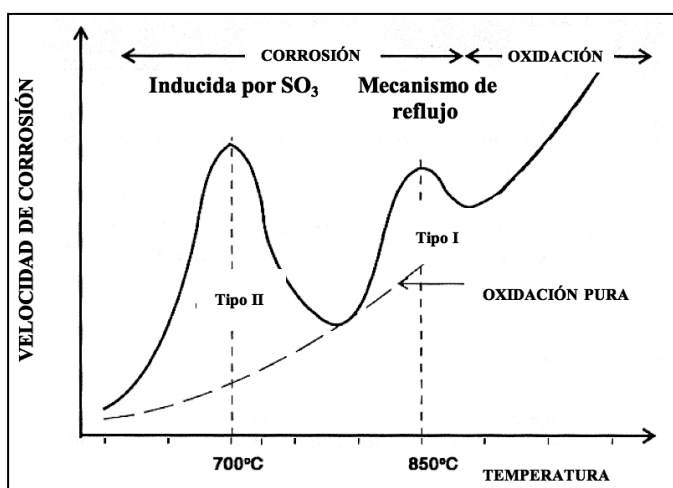


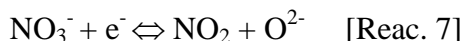
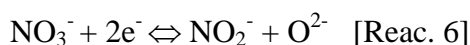
Figura 25: Velocidad de corrosión en función de la temperatura ilustrando los efectos de la corrosión tipo I y II [62].

2.4.3 Química de los nitratos alcalinos:

La corrosión en sales fundidas que se desarrolla en este trabajo de investigación, es producida por nitratos de metales alcalinos y alcalinotérreos, que no son consecuencia de ningún proceso de combustión, sino usados específicamente para ésta aplicación tecnológica.

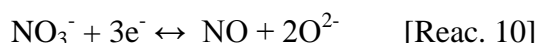
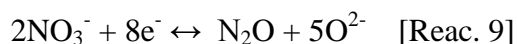
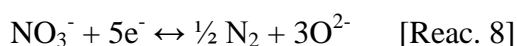


Las primeras investigaciones realizadas en la química de los nitratos alcalinos pertenecen a Hills y Johnson [75], los cuales propusieron las siguientes reacciones:

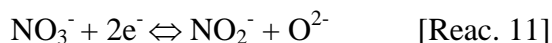


La determinación de que reacción se da en mayor proporción en las sales de nitratos alcalinos ha sido discutida ampliamente en diversas investigaciones [76-83].

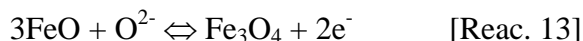
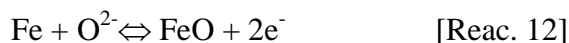
Finalmente Barlett y Johson [84], basándose en consideraciones termodinámicas proponen un proceso mixto a través de las siguientes reacciones catódicas:



El efecto corrosivo de las sales de nitratos alcalinos se basa en la comentada reacción de reducción:



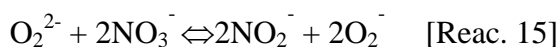
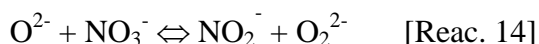
M. Hara et al. [85] detectan esta reacción al relacionarla con el desprendimiento de un gas marrón observado en la sal durante el proceso de polarización catódica [85]. Dicha reacción catódica favorece la oxidación aniónica por parte del hierro:



Para comprender mejor estos procesos, es importante destacar la formación de diversos iones oxígeno durante el proceso de corrosión.

Diversos autores han estudiado la formación de iones oxígeno, peróxido y superóxido, así como su influencia en el poder corrosivo de la sal [86-88].

Los iones mencionados se forman a través de las siguientes reacciones:



Zambonin et al. [89] han realizado estudios detallados acerca de la formación de dichos iones durante la reducción electroquímica sobre una superficie de platino de la mezcla compuesta de $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, confirmando que la electroreducción de anión NO_3^- genera iones peróxido a través de la reacción (14) y que éstos a su vez, reaccionan lentamente con los nitratos para generar superóxidos (reac 15). Los autores proponen el esquema de reacción mostrado en la figura 26.

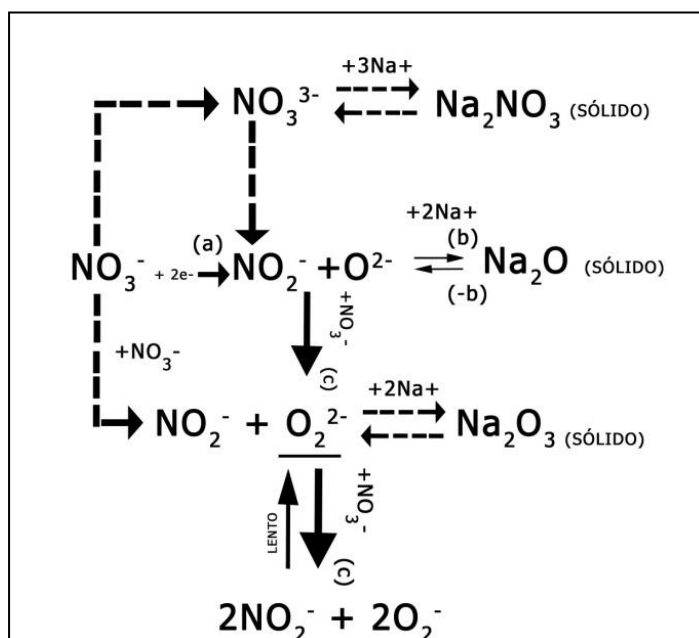
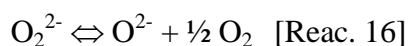


Figura 26: Esquema de reacciones entre nitratos [89].

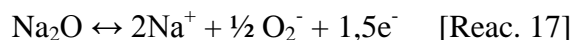
El Hosary et al. [90] determinan la formación de estas especies de oxígeno por reacción con Na_2O_2 , evaluando el comportamiento de estos óxidos mediante titulaciones con permanganato potásico. El consumo de KMnO_4 producido en la desaparición de Na_2O_2 indica la eliminación de ion peróxido, mediante la siguiente descomposición térmica:



Dicha reacción conlleva la aparición a la misma velocidad del ion superóxido.



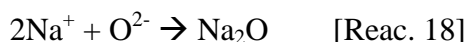
Mientras que el otro precipitado propuesto de Na_2O puede ser oxidado fácilmente a iones superóxido mediante la reacción 17:



Miles y Fletcher [91, 92] también estudian el efecto catiónico en estas mezclas fundidas, pero no fue hasta 1995, cuando I.B. Singh [93], desarrolló la investigación acerca de la formación de óxidos de Na y K en este medio.

Es importante definir la formación de estos iones ya que los iones sodio y potasio presentes en la sal van a tener diferente afinidad por ellos.

En el caso de los iones sodio, van a reaccionar más fácilmente con iones oxígeno, mientras que los iones potasio lo harán con los iones superóxido.



La formación de estos iones va a interferir en el movimiento electrónico necesario para dar lugar a la reacción catódica, disminuyéndose el poder corrosivo de la sal.

C.M. Kramer et al. [94, 95] determinan que la formación de la especie de sodio (Na_2O) puede interaccionar con vapor de agua y con el dióxido de carbono mediante las siguientes reacciones:



El hidróxido de sodio formado puede reaccionar de igual manera con el CO_2 , obteniéndose:

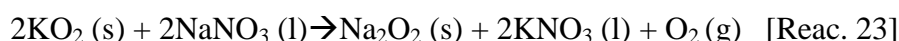




La formación de carbonatos en la sal será un parámetro de estudio, ya que la obtención de sólidos en la sal puede provocar problemas de fluidez de la misma, por las conducciones de la central solar.

J. de Jong et al. [96] amplían el estudio de estos óxidos en el equilibrio, más concretamente con la especie de sodio formada con el ion peróxido (Na_2O_2).

Esta especie, muy estable termodinámicamente en torno a 500°K, presenta una vía de formación a partir de la especie KO_2 mediante la siguiente reacción:



La presencia del peróxido de sodio (Na_2O_2) genera cierta turbidez en la sal fundida, en forma de pequeños sólidos cristalinos.

Los autores [97] determinan que la obtención de un pico catódico a potenciales más negativos en KNO_3 , comparando con el obtenido para NaNO_3 , se debe a la débil densidad de carga positiva del ion potasio.

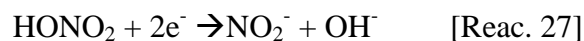
La comparación de corrientes catódicas en NaNO_3 y KNO_3 realizada por I.B. Singh [97] determina que KNO_3 presenta una mayor corriente catódica debida a la mayor afinidad del ion potasio por el altamente soluble ion superóxido.

Por otro lado la sal de NaNO_3 forma un óxido menos soluble y presenta menores velocidades de oxidación. Cabe destacar que la naturaleza activa del hierro induce a la interacción de los óxidos alcalinos Na_2O y K_2O con la capa de óxido mas externa (Fe_2O_3), formada en los procesos de corrosión de estas sales [98].

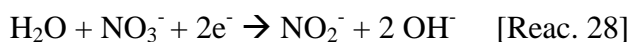


Otro factor a tener en cuenta en la química de estos nitratos es la presencia de humedad, I.B. Singh et al. [87] realizan un estudio comparativo en las sales de $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ en presencia y ausencia de humedad, determinando que cuando hay contenido de agua en la sal, se establecen los siguientes intermedios de reacción:



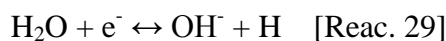


Al no formarse los diferentes iones oxígeno (en presencia de agua se incrementa la solubilidad de los óxidos de metales alcalinos) el movimiento de electrones en la sal se ve más favorecido, catalizándose la reacción de reducción de los nitratos y aumentándose por consiguiente el poder corrosivo en la sal, mediante la reacción 28:

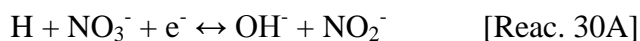


Zambonin et al [99] también completan el estudio de la influencia del agua en este medio de corrosión, analizando el proceso en dos etapas:

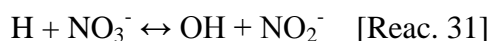
1 etapa



2 etapa

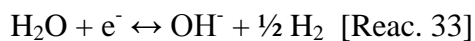


Donde la etapa 30A se ha generado mediante las reacciones 31 y 32:



El conjunto de las etapas 29 y 30A nos da la ya comentada reacción 28, en la cual están implicados 2 electrones por mol de agua.

Por el contrario si la etapa global es la 29 y 30B, la reacción obtenida es:



Requiriéndose 1 solo electrón por mol de agua.

Los autores [99] postulan que el proceso 30B (1 electrón) estará más favorecido cuando la velocidad de reducción del agua aumente, es decir, cuando tenga mayor cantidad, debido a la presencia de hidrogeno durante la reducción de H_2O .



En sucesivas investigaciones se amplía el estudio de dicho fenómeno [100, 101], determinando que el hidrogeno presente en el medio puede formar acido nítrico, mediante la reacción:



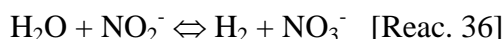
Pero la inestabilidad térmica de este ácido provoca su rápida descomposición:



provocando la liberación a la atmósfera de vapores con tonalidad marrón.

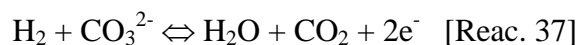
P.G. Zambonin [89, 102] continúan estudiando la formación de iones oxígeno en este tipo de medios, en diferentes condiciones de humedad y presiones parciales de oxígeno, determinando que la especie hidróxido (OH) es la única oxo-especie presente a cualquier concentración inicial de oxígeno. Por lo tanto, un exceso de agua en el medio, dificulta la formación de iones peróxido y superóxido en nitratos fundidos [103].

En una ampliación de esta investigación [104], los autores determinan que el exceso en concentración de agua provoca un consumo de NO_2^- mediante la siguiente reacción,



representando una vía rápida para obtener hidrogeno a partir de agua.

Es destacable esta formación de hidrogeno ya que este puede electrooxidarse en presencia de especies aceptoras de protones, diferentes de OH^- , por ejemplo en sales con contenido en carbonatos, a través de la siguiente reacción:





Peleg [105] estudia la solubilidad del agua en nitratos fundidos y determina una mayor solubilidad de agua en LiNO_3 que en NaNO_3 y esta a su vez que en KNO_3 a 340°C . Esta solubilidad es debida a la interacción entre el extremo negativo del dipolo del agua y el metal alcalino de la sal.

La presencia de una densidad de carga mayor en Na^+ en comparación con K^+ , es la responsable de la incorporación de mayor contenido en agua en la sal de NaNO_3 .

De este fenómeno se puede deducir que la formación de óxidos alcalinos y su demostrada acción inhibidora en la reacción de reducción de nitratos, no es tan efectiva en sales con contenido en agua, ya que esta va a retardar la formación de los óxidos. El estudio de la química de los nitratos resulta un apartado importante en la parte experimental de esta tesis ya que la formación de las diferentes especies de oxígeno van a ser indicativas del potencial corrosivo de la sal, así como la presencia o ausencia de humedad.

2.5 Almacenamiento de energía mediante sales fundidas en centrales solares de concentración.

Las primeras investigaciones que empiezan a abordar el uso de nitratos fundidos en sistemas industriales datan de los años 40, en los que aparecen trabajos referentes a las mejoras aportadas por las sales fundidas en sistemas intercambiadores de calor.

La patente lanzada en 1940 por Houdry Process Corporation, en Delaware (USA) [106], es la primera que propone una mezcla de nitratos de sodio y potasio. La investigación, pese al rudimentario montaje experimental de la época, ya introduce las continuas reducciones a nitritos producidas en la mezcla y el problema de la variación del punto de fusión, así como la posible formación de productos sólidos.

A lo largo de esa década se confirma dicho comportamiento [107-109], destacándose la investigación efectuada por V. Kalichevsky [110], en la que se propone la mezcla ternaria $40\%\text{NaNO}_2 + 7\%\text{NaNO}_3 + 53\%\text{KNO}_3$.



G. Picard [111], desarrolla el estudio de la mezcla $53\% \text{KNO}_3 + 40\% \text{NaNO}_2 + 7\% \text{NaNO}_3$ para su aplicación en almacenamiento de energía, obteniéndose un punto de fusión de 140°C y un valor de $C_p = 1,56 \text{ KJ/Kg } ^\circ\text{K}$.

Debido a estas buenas propiedades, la mezcla ternaria fue elegida como fluido almacenador de energía en la planta solar experimental THEMIS en Francia en la década de los 80. Es de destacar que el problema de dicha mezcla reside en la necesidad de proteger la muestra, por encima de 350°C , con gas inerte, para prevenir la oxidación de los nitritos mediante el oxígeno del aire.

Esta es la principal razón por la cual no se ha apostado actualmente por el uso de esta sal en plantas solares termoeléctricas.

Los autores T. Bauer et al. [112] analizan en profundidad el diagrama binario $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, a fin de poder introducir componentes que disminuyan el punto de fusión de las mismas y cuyo logro mejoraría el coste energético requerido en la central solar para mantener las sales fundidas. Los autores patentan las siguientes composiciones:

- $53,2\% \text{KNO}_3 + 29,7\% \text{NaNO}_2 + 17,1\% \text{NaNO}_3$
- $51,9\% \text{KNO}_3 + 17,9\% \text{NaNO}_2 + 30,2\% \text{NaNO}_3$
- $50,9\% \text{KNO}_3 + 8,3\% \text{NaNO}_2 + 40,8\% \text{NaNO}_3$

Pese a ello, no existen investigaciones que profundicen en el comportamiento de la mezcla $53\% \text{KNO}_3 + 40\% \text{NaNO}_2 + 7\% \text{NaNO}_3$, por lo que es una de las mezclas elegidas en la presente tesis para su desarrollo experimental.

2.5.1 Primeras experiencias comerciales:

La primera experiencia comercial de almacenamiento de energía en centrales solares mediante sales fundida, surge en 1995 [36] bajo el nombre de Solar One, en el desierto de Mojave, en California (USA). La mezcla salina usada en esta experiencia es la denominada sal solar $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$.



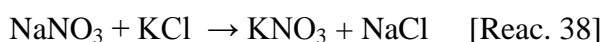
Las patentes e investigaciones que surgen a partir de este momento, ya asumen el buen comportamiento de los nitratos alcalinos y tratan de buscar productos sólidos intentando su implantación en estas aplicaciones.

La patente desarrollada por M. Mekjean et al. [113] propone una gran cantidad de productos sólidos, estudiados en función de su capacidad calorífica, y es la primera investigación que aborda la problemática de la corrosión en los tanques de almacenamiento con nitratos fundidos. Los autores justifican la corrosión debida a la presencia de oxígeno combinada con las reacciones de reducción de los nitratos y a fin de paliarla, proponen el uso de inhibidores de la corrosión.

El trabajo realizado por R. Walter en 1981 [114], propone diversos inhibidores de la corrosión en las sales de $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ como Li_2O , Na_2O , CuO , MgO , NiO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Mn_3O_4 , Ti_2O_3 , Y_2O_3 ; alguno de los cuales han sido detectados en la parte experimental de esta tesis.

Se han encontrado patentes [115], en la cuales se proponen tratamientos de purificación de las sales con el objetivo de disminuir sus efectos corrosivos y sus características en el almacenamiento de energía. Estos tratamientos proponen la eliminación de metales pesados presentes en los nitratos de sodio y potasio.

A partir de esta fecha, las investigaciones se centran en la sal binaria $60\%\text{NaNO}_3 + 40\%\text{KNO}_3$, la cual presenta esta composición, la mezcla eutéctica es la composición equimolecular [116], para disminuir sus costes de producción, ya que el NaNO_3 es el componente extraído de los yacimientos, y el KNO_3 se obtiene sintéticamente a partir del anterior:



2.5.2 Mezcla binaria $60\%\text{NaNO}_3 + 40\%\text{KNO}_3$.

Entre las características más importantes de este fluido destacan, una densidad (1880 Kg/m^3) y calor específico ($1500 \text{ J/Kg } ^\circ\text{K}$) adecuados para su utilización en sistemas de almacenamiento en plantas solares, así como una baja reactividad química y baja presión de vapor (menor a $0,01 \text{ Pa}$), unidos a un precio asequible.

Dado que las centrales solares usan sales comerciales, las cuales tienen contenidos en impurezas, es necesaria una revisión y actualización de las características de esta sal, ya que van a influir en el poder corrosivo de la sal y en la operatividad de las propias plantas solares. Un ejemplo de este comportamiento (el cual se abordará en el procedimiento experimental) lo establecen las impurezas de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ presentes en la sal, las cuales pueden variar el punto de fusión del fluido [36].

El diagrama de fases de la mezcla binaria $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ se muestra en la figura 27. Es importante estudiar este diagrama como punto de partida en el diseño de nuevas mezclas eutécticas de nitratos, analizando sus transiciones, puntos invariantes y composiciones en función de la temperatura, con el objetivo de discernir con mayor facilidad los análisis térmicos realizados en las mezclas propuestas en la parte experimental.

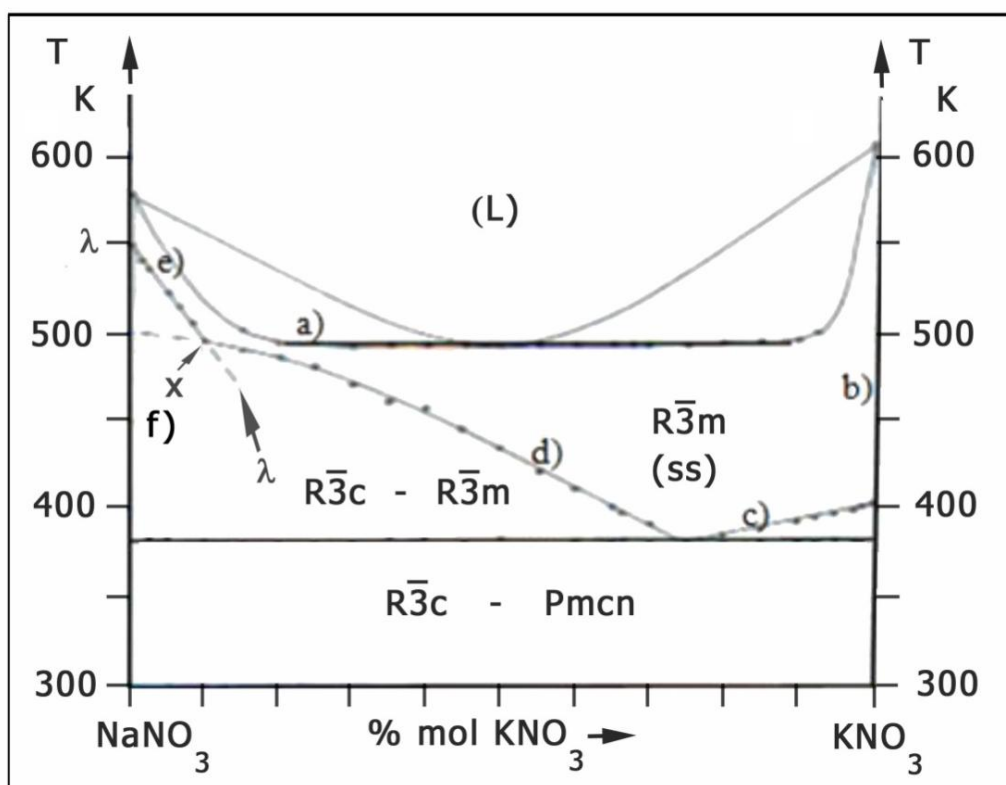


Figura 27: Diagrama de fases para la mezcla 60%NaNO₃ + 40%KNO₃ obtenido durante la curva de calentamiento [117].

La solución sólida $R\bar{3}m$ tiene los siguientes límites:

- La curva de solidus **a)**
- La temperatura ordinaria de KNO_3 desde 404-608°K (131-335°C) **b)**
- La línea recta entre el eutectoide a 382°K (109°C) y la transición de $\alpha \rightarrow \beta$ del KNO_3 puro a 404°K (131°C) **c).**
- La línea algo curva desde el eutectoide a 382°K (109°C) hasta el punto X a 10% KNO_3 a 496°K (223°C) **d).**
- La conexión entre X y el máximo de segundo orden (transición λ) a 548°K (275°C) para $NaNO_3$ puro **e).**
- La temperatura ordinaria de $NaNO_3$ desde 548-579°K (275-306°C) **f).**

O. Greis et al. [117] apuntan en su trabajo que el nitrato de sodio cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}c$ ($a=5.071\text{\AA}$ y $c = 16.825\text{\AA}$, empaquetamiento hexagonal con $Z=6$, a 25°C, mientras que el nitrato de potasio cristaliza en el grupo espacial $Pmcn$ ($\alpha\text{-}KNO_3$), estructura tipo aragonita con $a=5.412\text{\AA}$, $b=9.157\text{\AA}$, $c=6.421\text{\AA}$, $Z=4$ a 25°C [118].

Al calentar la mezcla 60% $NaNO_3$ + 40% KNO_3 , desde la temperatura ambiente, la solución sólida $R\bar{3}m$ (ss) se forma a partir de $NaNO_3$ y KNO_3 , las cuales parten del mismo grupo espacial $R\bar{3}m$, excluyéndose la fase $R\bar{3}c$ del $NaNO_3$. La solución sólida se obtiene en el rango 177-308°C para $NaNO_3$ y 131-335°C para KNO_3 . Por debajo de la línea eutectoide a 382°C se observa una región bifásica con estructura $R\bar{3}c$ del $NaNO_3$ y P_{mcn} del $\alpha\text{-}KNO_3$.

$NaNO_3$ tiene una transición orden-desorden (landa) a 275°C al pasar de tener un ordenamiento $R\bar{3}c$ a tener la configuración de ss $R\bar{3}m$, para acto seguido fundir a la temperatura de 306°C. El punto de fusión del cristal está solo 30°C por encima (579°K, 306°C), lo que motiva una excitación de los grupos nitrato, teniendo un efecto más de desorden que de rotación [7, 119].

Dancy et al. [120] completan este estudio mediante la técnica DSC, manteniendo durante media hora una temperatura de 530°K (275°C) sin observar la transición λ , por lo que concluyen que ésta no es debida al tiempo sino a la temperatura.

La investigación realizada por S. Yoshida et al. [121] determinan, mediante dispersión de Brillouin, la temperatura de transición orden-desorden, obteniendo un valor de 276,5°C. Klement et al. [122, 123] también evalúan la temperatura de transición λ y su evolución al disminuir la temperatura determinando que para la composición pura de NaNO_3 , T_λ es 275°C y para composiciones de 7 y 14% en NaNO_3 , dicha temperatura disminuye a 254 y 237°C, respectivamente.

A baja temperatura la fase ordenada consta de 2 moléculas en el plano de NO_3^- con un ángulo de rotación de 180°, siendo el grupo espacial el $R\bar{3}c$, mientras que a alta temperatura, en la fase desordenada, cada molécula de NO_3^- adopta dos posiciones posibles: una posición original en la fase ordenada y otra obtenida por rotación de 180° sobre el eje z. La celda unidad de esta fase es la mitad que en la fase ordenada y su grupo espacial es $R\bar{3}m$.

Klement et al. también determinan los rangos de composición del diagrama de fases formado mediante las curvas de enfriamiento del análisis térmico diferencial realizado por O.Greis et al, y mostrado en la figura 28.

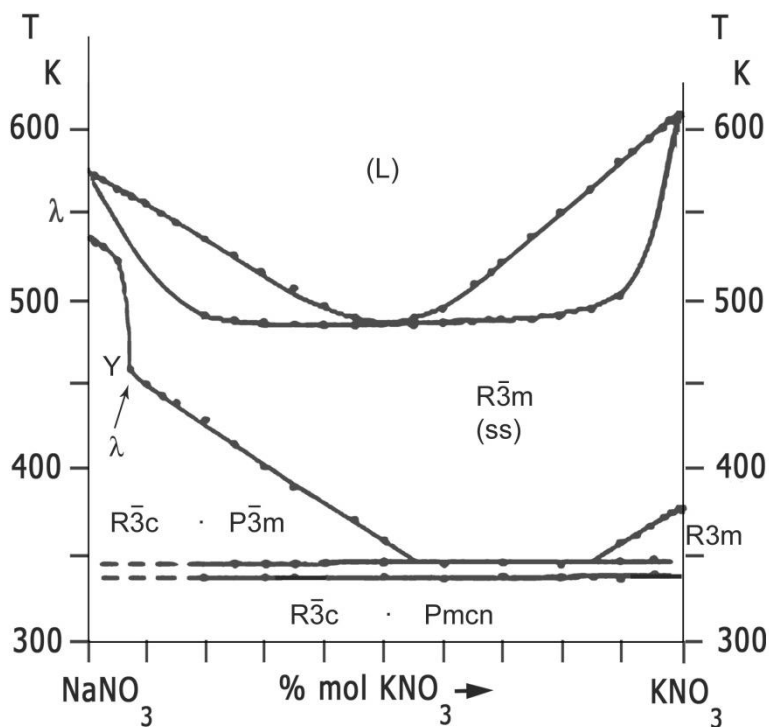


Figura28: Diagrama de fases para la mezcla 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 obtenido durante la curva de enfriamiento [117].



La forma de la región perteneciente a la solución sólida, $R\bar{3}m$ (ss), ha cambiado y ahora es más grande, debido principalmente a un impedimento cinético en la formación de la región bifásica estable a baja temperatura, lo cual causa un importante cambio con los límites de la solución sólida.

Estas dos curvas no se cortan formando un eutectoide, como ocurría en el calentamiento (curvas d y c), sino que la línea baja hasta 361°K (88°C) lo que produce que el punto X (ahora Y) presente una composición y temperatura de un 5% de KNO_3 y 468°K (195°C).

Por otro lado el KNO_3 presenta una transición de fase $\alpha \rightarrow \beta$ a 132°C, observándose la fusión a 332°C, y la curva c) (figura 25) es ahora el límite entre $R\bar{3}m$ (ss) y la región bifásica $R\bar{3}m + R3m$ (γ - KNO_3).

J.K. Nimmo et al. [124] desarrollan el estudio de esta nueva fase (γ), observando las estructuras cristalinas en KNO_3 , obteniendo los siguientes datos:

- α - KNO_3 : tiene estructura ortorrómbica y el grupo espacial Pmcn
- β - KNO_3 : tiene grupo espacial $R\bar{3}m$ y $R\bar{3}c$
- γ - KNO_3 : tiene un grupo espacial $R3m$.

Cuando se calienta desde la temperatura ambiente hasta alcanzar los 128°C, el KNO_3 se transforma desde una estructura ortorrómbica (α - KNO_3) a una trigonal (β - KNO_3), mientras que en el enfriamiento desde 200°C a temperatura ambiente, el KNO_3 pasa a otra fase trigonal γ - KNO_3 , entre 124-100°C, antes de revertir a α - KNO_3 . Si el enfriamiento se realiza muy lentamente, se ha encontrado que el γ - KNO_3 puede existir durante 0,5h hasta revertir a α - KNO_3 . A elevada temperatura β - KNO_3 debe poseer mayor simetría que la fase γ - KNO_3 , con lo que el grupo espacial asignado a beta es $R\bar{3}m$.

La aparición de esta nueva fase gamma viene dada por la orientación de iones NO_3^- y su posición. Cada capa de NO_3^- está entre 2 capas de potasio, dotando a dicha disposición γ - KNO_3 de propiedades ferroeléctricas. Según la composición y la estructura de los compuestos, la coordinación de los iones NO_3^- puede dar enlaces iónicos (como es el caso de los nitratos alcalinos) y enlaces de hidrogeno, como en el caso en que se formen cristales de nitratos hidratados.

Así mismo se pueden incorporar a esferas de coordinación complejas formando ligandos puente de diferentes modos de coordinación [125].

Durante la transición $\alpha \rightarrow \beta$, las capas de átomos de potasio y grupos NO_3^- deben trasladarse en el plano ab de manera similar a un cambio e.h.c. \rightarrow e.c.c.

La estructura gamma es solo una variación de la beta, esta estructura beta solo puede obtenerse a partir de la forma alfa, ya que si se formara en el calentamiento gamma a partir de alfa, el reagrupamiento que tendría que existir sería similar a la ordenación en una transición $\alpha \rightarrow \beta$.

Actualmente la sal binaria $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$ sigue siendo el fluido más usado en funciones de almacenamiento térmico en centrales solares de concentración. La búsqueda de nuevos fluidos constituye una de las principales líneas de investigación a nivel mundial en esta tecnología, y el diseño de nuevos materiales siempre va a ser comparado con dicha sal. La disminución del punto de fusión de estas sales es un objetivo primario, ya que se trata de reducir el elevado coste energético que se emplea en estas centrales para mantener la mezcla por encima de su punto de solidificación (223°C).

En los años 90 empiezan a surgir patentes proponiendo nuevos aditivos y mezclas para su implantación en centrales solares de concentración. W. Michel et al. [126] estudian la mezcla $44\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 44\% \text{KNO}_3 + 12\% \text{NaNO}_3$, la cual descartan por su elevada viscosidad, ya que impide una correcta fluidez a través de las conducciones de la central solar, así como la mezcla ternaria $57,6\% \text{KNO}_3 + 16,2\% \text{NaNO}_3 + 26,2\% \text{LiNO}_3$ (presenta un punto de fusión de 127°C) en la cual hay que vigilar el contenido en NaNO_3 al ser el responsable de la viscosidad de la misma.

Teniendo en cuenta estas características los autores proponen la mezcla $60\% \text{KNO}_3 + 22\% \text{LiNO}_3 + 18\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, que presenta un punto de fusión de 112°C y unos valores razonables de viscosidad. Cabe destacar que ninguno de los trabajos citados, amplía el estudio de dichas sales en función de la corrosión provocada por éstas, ó la capacidad térmica que van a poseer a la temperatura de almacenamiento.



R. Kniep et al. desarrollan varias patentes [127, 128] proponiendo mezclas de LiNO_3 y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde destaca la mezcla eutéctica 83,7% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 16,3% LiNO_3 con un punto de fusión de 75,6°C, justificando los resultados mediante DSC.

En el año 2000, N. Lotz et al. [129] desarrollan la mezcla $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + LiNO_3 introduciendo KNO_3 ó NaNO_3 que presentan menores puntos de fusión (55°C), al igual que la mezcla anterior presentan alta entalpía de fusión y buenas características para su uso como PCM (phase change material), así como por sus propiedades anticongelantes e inhibidoras de la corrosión [130, 131], aunque su baja estabilidad térmica impide el uso de estas formulaciones de sal en la tecnología actual.

A partir de esta fecha empiezan a surgir patentes proponiendo mezclas ternarias e incluso cuaternarias de nitratos/nitritos alcalinos en funciones de almacenamiento de energía ya que se intenta mejorar el punto de fusión de la mezcla 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 . Las patentes más recientes que estudian los materiales usados en almacenamiento de energía solar [132, 133] se centran en estudios termofísicos para proponer nuevas mezclas ternarias que mejoren la actual sal solar binaria $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$.

De todos los aditivos y mezclas formuladas, las que presentan mayor potencial son las compuestas por $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y/o LiNO_3 , ya que disminuyen el punto de fusión y mejoran la estabilidad térmica, respectivamente. En la presente investigación se van a estudiar ampliamente, tanto las adiciones individuales de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 a la sal binaria solar, como la adición conjunta de ambas a dicha mezcla.

2.5.3 Adición $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

El $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ es uno de los aditivos con mayores posibilidades en almacenamiento de energía solar. Su bajo coste y capacidad de disminución del punto de fusión de los nitratos alcalinos le otorgan un gran potencial para ser incluido en las nuevas formulaciones de sales fundidas con almacenamiento de energía, postulándose como el principal candidato para sustituir a la sal binaria solar, así como al aceite sintético usado en centrales cilindro parabólicas, en funciones de captación de la radiación solar.

Dicha sustitución, además de las consecuentes reducciones en coste, conllevaría un aumento en las temperaturas máximas de trabajo de este tipo de centrales, ya que actualmente está limitada por la estabilidad térmica del aceite sintético empleado, la cual no supera los 400°C.

Bradshaw et al. [134] estudian diferentes adiciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a la sal binaria $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$, analizando la concentración de nitritos en las diferentes mezclas resultantes a temperaturas comprendidas entre 350 y 530°C. Los autores determinan los valores de la constante de equilibrio (K_1), a través de la siguiente ecuación:

$$K_1 = \frac{[\text{NO}_2^-](P_{\text{O}_2})^{1/2}}{[\text{NO}_3^-]} \quad [\text{Ec. XII}]$$

Los valores de K_1 de las mezclas con contenido en calcio son ligeramente inferiores a la sal binaria, pero se enmarcan entre los datos bibliográficos obtenidos para los componentes puros de NaNO_3 y KNO_3 . Por lo tanto las mezclas ternarias $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ van a tener un comportamiento similar respecto a las reacciones entre nitratos/nitritos y las formaciones de especies de oxígeno ya comentados. El diagrama de fases ternario más aceptado es el desarrollado por Bergman et al. , el cual se muestra en la figura 29 [135].

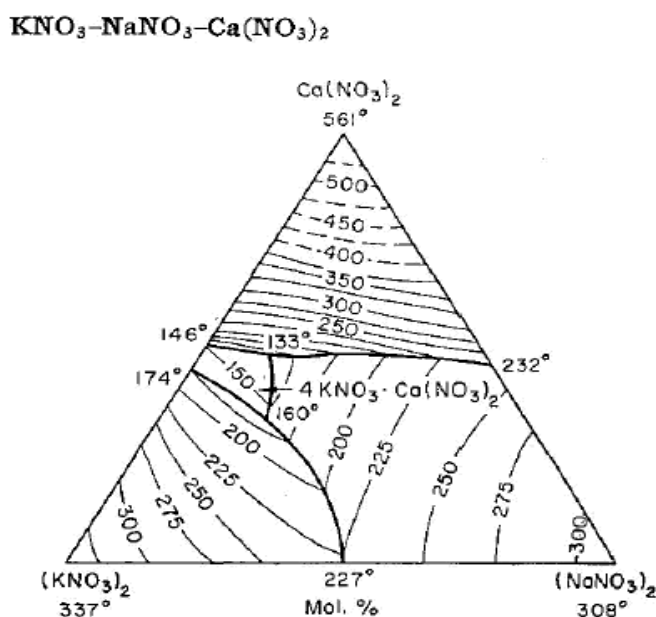


Figura 29: Diagrama ternario $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3$ [135].



El diagrama mostrado en la figura 29 corresponde a componentes puros, siendo importante destacar que el nitrato de calcio comercializado se encuentra tetrahidratado, por lo que resulta necesaria una actualización de determinados puntos de fusión en función de la presencia de moléculas de agua, las cuales se abordaran en la parte experimental de esta tesis.

2.5.4 Adición LiNO_3 .

Otro de los aditivos más estudiados para su uso en almacenamiento de energía es el nitrato de litio. N. Siegel et al. [136] destacan sus buenas características en la mejora del rango de estabilidad térmica en las sales, aunque el principal problema de este aditivo es su precio. Sin llegar a suponer un coste superior a otros aditivos estudiados (AgNO_3 y CsNO_3)[137], el nitrato de litio es más caro que los nitratos de potasio, calcio y sodio. Los autores [138], establecen el siguiente orden en función del coste.



Motivo por el cual, las sales con contenido en litio no han sido usadas en ninguna experiencia comercial.

En la presente tesis se va a estudiar la viabilidad del uso de estas mezclas, ya que en determinadas proporciones, la adición de litio puede suponer una mejora en el rendimiento de la sal fundida, la cual a medio plazo puede rentabilizar el mayor coste económico en la puesta en marcha de la central con dichos fluidos.

Cordaro et al. [137] presentan el siguiente diagrama de fases ternario experimental para los componentes LiNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 , en grados kelvin (figura 30).

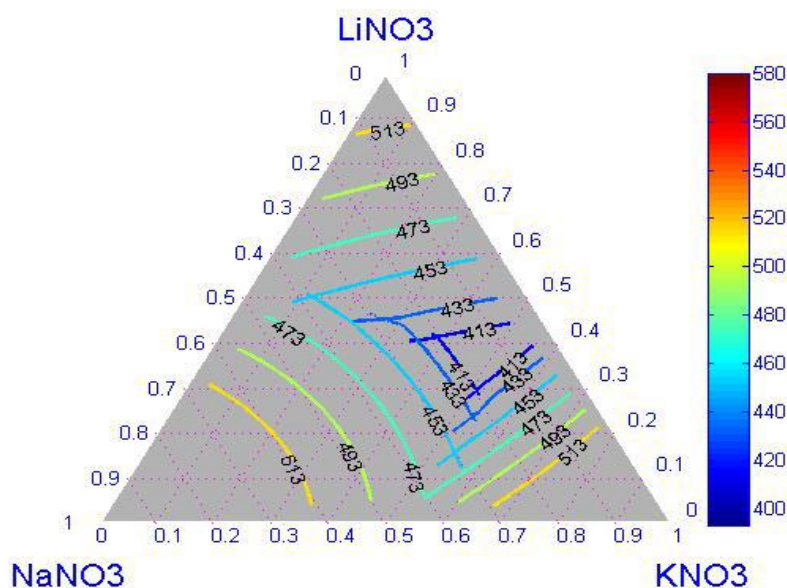


Figura 30: Diagrama ternario Li-Na-K-NO₃ experimental [137]

La primera referencia respecto al punto eutéctico de esta mezcla data de 1964 [139], en la cual se determina que la composición 17,3% NaNO₃ + 59,4% KNO₃ + 23,3% LiNO₃ posee el menor punto de fusión.

Actualmente no se ha determinado un punto eutéctico claro, ya que en esta determinación influye la calidad de la sal con la que se está trabajando y el tipo de impurezas presentes en ella. En una reciente investigación, T. Wang et al. [140], establecen la composición eutéctica para las composiciones 25,9% LiNO₃ + 20,6% NaNO₃ + 54,1% KNO₃.

Por este motivo en la presente tesis se van a estudiar distintas adiciones de LiNO₃ a la sal binaria NaNO₃/KNO₃ evaluándose al mismo tiempo las impurezas presentes en el grado comercial de las sales utilizadas a lo largo de la investigación.

Bradshaw y Meeker [134], establecen que las mezclas con contenido en nitrato de litio producen mayores concentraciones de iones óxido a altas temperaturas que la sal binaria, aumentándose dicha cantidad con el contenido en LiNO₃. Esta dependencia sugiere que una elección acertada del contenido en litio no solo aporta un mejor punto de fusión sino que también proporciona una disminución del poder corrosivo de la sal debido a la alta concentración de iones oxido. Este aumento de las especies oxido con la cantidad de nitrato de litio en la sal es totalmente independiente de la temperatura.

El potencial tanto del LiNO_3 como del $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para su uso en la tecnología solar también ha llevado a su estudio conjunto eliminando uno de los componentes de la sal binaria.

Cordaro et al. [137] también establecen un diagrama ternario experimental (figura 31) optando por la eliminación del KNO_3 :

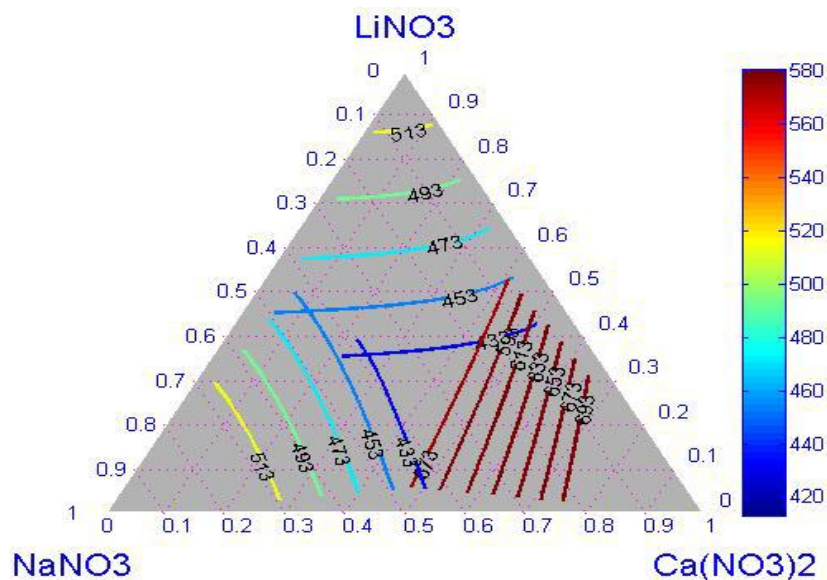


Figura 31: Diagrama ternario Li-Ca-Na- NO_3 experimental [137]

Si de las mezclas ternarias con contenido en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o LiNO_3 se tienen datos poco concluyentes, todavía se dispone de menos datos para la mezcla conjunta de ambos.

2.5.5 Diseño de mezclas de más de cuatro componentes:

La búsqueda de nuevos fluidos, los cuales puedan mejorar las actuales propiedades otorgadas por la sal binaria solar $60\%\text{NaNO}_3 + 40\%\text{KNO}_3$, ha llevado al estudio de mezclas cuaternarias ó incluso de más componentes. Uno de los laboratorios que más se ha especializado en el desarrollo de estos fluidos es el grupo estadounidense Halotechnics.

Raade et al. [141] presentan mezclas (pendientes de patente) con cinco componentes, con las composiciones y los puntos de fusión que se muestran en la figura 32.

Componente	Porcentaje en peso	Porcentaje molar
LiNO_3	8%	15%
NaNO_3	6%	10%
KNO_3	23%	30%
CsNO_3	44%	30%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	19%	15%

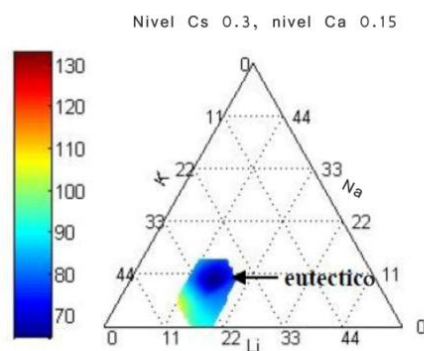


Figura 32: Primeras mezclas desarrolladas por el laboratorio Halotechnics (USA)[141].

Los autores introducen nitrato de cesio a las mezclas ya conocidas en la bibliografía consiguiendo disminuir los puntos de fusión a los 70°C, sin embargo el coste económico del CsNO_3 (por encima incluso del LiNO_3) lo hace inviable para su posible aplicación comercial. Este mismo laboratorio recientemente ha diseñado nuevas formulaciones elegidas entre miles de composiciones en las que se consigue disminuir el punto de fusión por debajo de los 60°C [142].

Sin embargo estas formulaciones introducen componentes con contenido en cloro, lo cual convierte a la mezcla en un fluido muy susceptible de generar corrosión. La composición propuesta y los puntos de fusión de dicha mezcla se pueden observar en la figura 33.

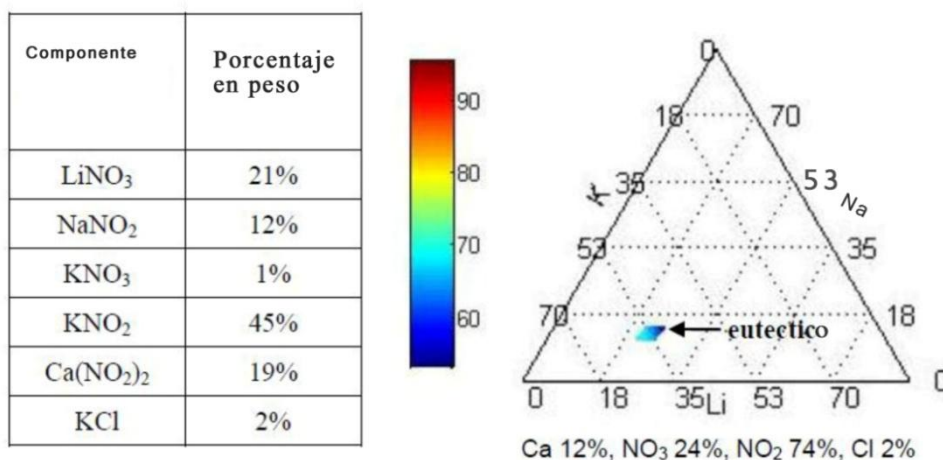


Figura 33: Nuevas mezclas propuestas por el laboratorio Halotechnics (USA) [142].



Como se ha comentado anteriormente la presencia de KCl puede provocar problemas de corrosión en los tanques de almacenamiento de las sales y el contenido en nitritos conlleva un control de la atmósfera en contacto con la sal, ya que la posible oxidación de nitritos a nitratos produciría un cambio en la composición de la sal propuesta, haciendo de estas formulaciones poco accesibles al mercado comercial.

En la presente tesis y a la vista de los estudios realizados en la adición de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 , se ha diseñado una mezcla cuaternaria de composición $10\% \text{LiNO}_3 + 20\% \text{NaNO}_3 + 60\% \text{KNO}_3 + 10\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Dicha mezcla cuaternaria, ha sido diseñada teniendo en cuenta los requerimientos del mercado, por este motivo el contenido máximo de LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ no superan el 10%, debido al elevado coste que tiene el primero y la limitación para trabajar a elevadas temperatura que suponen mayores cantidades de nitrato de calcio (debido a la formación de partículas solidas al descomponer dicha sal).

2.6 Parámetros físico-químicos a evaluar en los nitratos fundidos:

Existen diferentes parámetros de importancia a estudiar en las nuevas formulaciones salinas con funciones de almacenamiento de energía en centrales solares de concentración. Como ya se ha comentado, las principales características buscadas en estos fluidos son los bajos puntos de fusión (la actual sal binaria usada cristaliza a 223°C) y altas temperaturas de estabilidad (por encima de los 500°C).

Sin embargo existen otros parámetros de importancia a la hora de almacenar y convertir la energía almacenada en electricidad, como son la capacidad calorífica y la conductividad térmica de la sal.

Junto con estas propiedades y debido a las características de los aditivos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 , estudiados en la presente tesis, surge otro parámetro a analizar en estas sales como es la viscosidad, la cual al aumentar en torno a su punto de fusión puede dificultar la fluidez de la sal a través de las conducciones de la planta solar.

Desde que se establece el uso de sales fundidas de nitratos en funciones de almacenamiento de energía, la capacidad calorífica adquiere una gran importancia, al ser necesarios fluidos capaces de almacenar gran cantidad de energía en poco volumen y sin experimentar grandes cambios en su temperatura.

Tanto este parámetro como la determinación de los puntos de fusión, transiciones de fase y estabilidad térmica se realizan mediante las diferentes técnicas de análisis térmico que se detallan a continuación.

2.6.1 Métodos de análisis térmico:

Las técnicas de análisis térmico agrupan aquellos procesos en los que se miden propiedades físicas de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, sometiendo a la sustancia a un programa de temperatura controlado.

Mediante análisis térmico se pueden estudiar los cambios físicos y químicos que ocurren en una muestra o sistema sujetos a un ciclo de temperatura. Posteriormente el operador interpreta los resultados observados en el termograma en términos de posibles procesos reactivos [143-146].

Dicho termograma presenta diferentes curvas térmicas características (figura 34) para designar el proceso que está teniendo lugar en el sistema.

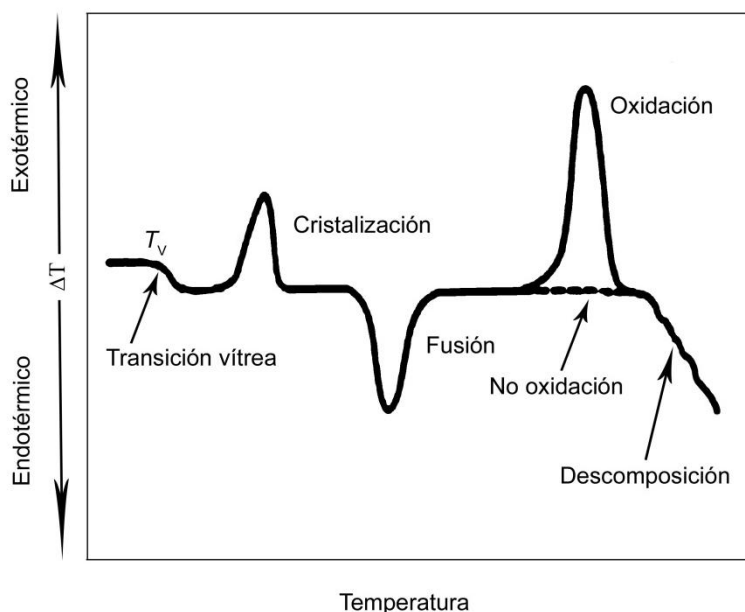


Figura 34: Curvas térmicas características obtenidas mediante análisis diferencial [147]

En la tabla 2 se muestran las principales técnicas de análisis térmico [148].

Tabla 2: Principales técnicas de análisis térmico.

Tipo	Nombre de método	Abreviación
General	Análisis térmico	TA
Estacionario	Métodos asociados con cambio de masa. Determinación de cambios de masa a $P = \text{cte.}$ Determinación de cambios de masa a $T = \text{cte.}$	
Dinámico	Termogravimetría	TG
Volátiles	Derivada de la Termogravimetría	DTG
	Detección de gases desprendidos	EGD
	Análisis de gases desprendidos	EGA
Cambios Temperatura	Determinación de curvas de calentamiento	DTA
	Curvas de rampas de calentamiento	
	Curvas inversas de rampas de calentamiento	
	Análisis Térmico Diferencial	
	Derivada del Análisis Térmico diferencial	
Cambios Entalpía	Calorimetría diferencial de barrido	DSC
	Calorimetría diferencial de barrido modulado	MDSC
Cambios Dimensionales	Termodilatometría	TMA
	Derivada de la Termodilatometría	
	Análisis Termomecánico	
	Termomecanometría Dinámica.	

Los tres métodos utilizados en esta tesis son: la termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA), calorimetría de barrido diferencial (DSC) y calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC).



- Termogravimetría (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es más limitada que con otras técnicas, ya que en este método una variación de temperatura tiene que causar un cambio en la masa del analito. Por lo tanto, los métodos termogravimétricos están limitados a determinar temperaturas de descomposición y oxidación de sustancias debidas a procesos de vaporización, sublimación y desorción [149].

- Análisis térmico diferencial (DTA)

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un ciclo de temperatura controlado. Normalmente, el ciclo de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia, de tal manera que la temperatura de la muestra (T_m) aumenta linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura ΔT , entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia T_r ($\Delta T = T_r - T_m$), se controla y se representa frente a la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial.

Se trata de una técnica semicualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en cuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso [147].

Una de las aplicaciones más importantes del análisis térmico diferencial es la obtención de diagramas de fase, así como el estudio de las transformaciones de fase presentes en los materiales, generalmente en forma de transiciones orden-desorden o viceversa.



- Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado entre una sustancia y otra de referencia, en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado [150].

La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el que se miden diferencias de energías, por el contrario en el análisis térmico diferencial, se registran diferencias de temperatura, siendo los programas de temperatura para los dos métodos similares.

Para obtener los datos mediante calorimetría de barrido diferencial se utilizan dos tipos de métodos, DSC de potencia compensada y DSC de flujo de calor. En la técnica DSC de potencia compensada, la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente [151].

En la técnica DSC de flujo de calor, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la sustancia de referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es esencialmente diferente.

La calorimetría de barrido diferencial ha sido hasta ahora el método más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos de análisis, y será el técnica usada en la presente tesis para obtener los puntos de fusión, transiciones de fase y capacidades caloríficas de las sales estudiadas para el almacenamiento de energía en centrales termoeléctricas [152].

Para el cálculo de esta última propiedad (capacidad calorífica) se va a realizar una calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC). Esta técnica consiste en realizar una onda de oscilación (de periodo determinado) en torno a una temperatura de interés.



La respuesta del equipo es analizada usando una transformada de Fourier mediante la cual se van a obtener resultados muy precisos al disponer de sistemas de refrigeración que modulan la oscilación en torno a dicha temperatura.

En MDSC, la capacidad calorífica es determinada dividiendo la amplitud del flujo de calor entre la amplitud de la rampa de calentamiento, estando ambos modulados. Una consideración a tener en cuenta es que la modulación no puede ser mantenida cuando ocurra alguna transformación en la sustancia a estudiar, bien porque se esté dando la fusión o cualquier otro cambio en la estructura del material [153].

El uso de análisis térmico en el estudio y conformación de diagramas de fase en metales ha sido ampliamente desarrollado en la bibliografía [154-171], en esta tesis van a ser usados para el estudio de los diferentes parámetros físicos en mezclas salinas de nitratos. Las reacciones presentes en la fusión de dichas mezclas y los productos volátiles que conllevan van a causar degradación en los instrumentos de medida, siendo necesaria la repetición de los ensayos realizados, así como tratamientos térmicos previos al ensayo para asegurarnos de su validez.

Benes et al. [172], estudiaron dicho problema y proponen un método de encapsulamiento de este tipo de sales para evitar problemas de evaporación y contaminación de los instrumentos de medida. El problema de esta técnica reside en que en el montaje de sellado hermético propuesto, se va a ocasionar un problema de sobrepresión en aditivos que varíen su volumen en mayor proporción.

Las precauciones tomadas así como la preparación previa al análisis de las mezclas estudiadas en esta tesis, serán debidamente abordadas en el procedimiento experimental.

Otro de los parámetros que adquieren importancia para las sales con funciones de almacenamiento de energía es la conductividad térmica, ya que la energía almacenada debe generar vapor de agua en un intercambiador de calor, proceso que requiere que la conductividad térmica de la sal no muy baja. El cálculo de la conductividad térmica a elevada temperatura (el intercambio de calor se produce a 390°C, en colectores parabólicos, y a 550°C, en centrales de torre) es un parámetro problemático de determinar, mas aun si se añade el poder corrosivo de estas sales a elevada temperatura.

Por este motivo se ha realizado una medida indirecta de dicho parámetro a través de la determinación de la conductividad eléctrica de la sal, obtenida por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

2.6.2 Conductividad eléctrica determinada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Se puede definir la impedancia electroquímica, de manera general, como la oposición total de aparatos o circuitos al paso de corriente alterna a una frecuencia determinada. La impedancia ha llegado a ser un concepto fundamental y la espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS eletrochemical impedance spectroscopy*) una herramienta para la investigación y el desarrollo en el campo de los materiales, monitorizándose la corrosión de procesos industriales mediante la interpretación de procesos electroquímicos fundamentales [173-176].

La EIS tiene como ventaja principal que requiere una señal de excitación muy pequeña, entre 5 y 10 mV.

Esta señal de excitación causa una perturbación mínima en el estado electroquímico del sistema, reduciéndose así los errores inducidos por la técnica de medida, con lo que permite hacer un seguimiento del proceso de corrosión a lo largo del experimento, tomando múltiples medidas en tiempo real sin afectar al sistema [177]. También ofrece datos de las capacitancias de ambos electrodos y de la cinética de la transferencia de carga, junto con la posibilidad de realizar medidas en soluciones de baja conductividad, en las que las técnicas de corriente continua tienen errores en el control del potencial aplicado.

Para interpretar los espectros de impedancia se suponen modelos teóricos, a partir de los cuales se puede calcular la impedancia en función de la frecuencia. Dichos modelos intentan simular el comportamiento eléctrico del sistema formado por el electrolito y las interfases electrolito-electrodos [178, 179].

Según Randles, una célula electroquímica se puede representar en función de un circuito equivalente, constituido por un conjunto de elementos pasivos que reproducen el comportamiento del material cuando se corroe [180].

Estos circuitos permiten relacionar la impedancia con el proceso químico responsable del comportamiento del sistema.

- Circuito de Randles:

El circuito de Randles es el circuito equivalente de una reacción electroquímica simple y consta de una resistencia en serie al circuito en paralelo RC. Estos circuitos presentan una gran variedad de formatos para representar los espectros de impedancia, el diagrama usado en este caso será el de Nyquist (fig 35).

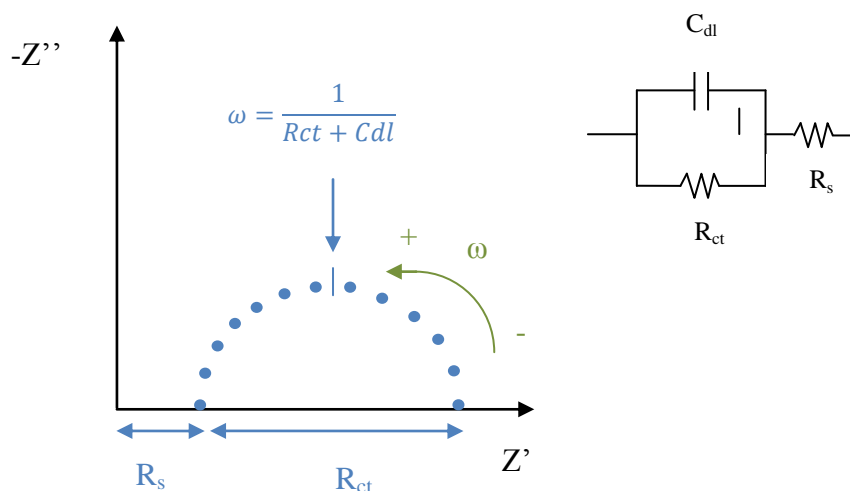


Figura 35: Representación de Nyquist de un circuito Randles [180]

El diagrama de Nyquist representa la parte real de la impedancia en el eje de abscisas y la parte imaginaria de la misma en el eje de ordenadas, ambas a distintas frecuencias [181]. El semicírculo que se obtiene en el circuito en paralelo RC se transporta a valores mayores de Z' y expresa la impedancia total del circuito Randles como:

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_{ct}} + j\omega C_{dl}} \quad [\text{Ec. XIII}]$$

donde R_s es la resistencia de la disolución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa.

Cuando se introduce un metal en una disolución se produce una reordenación de los iones cargados y los dipolos orientados en la interfaz metal/electrolito dando lugar a una interfase electrificada tal y como se muestra en la figura 36.

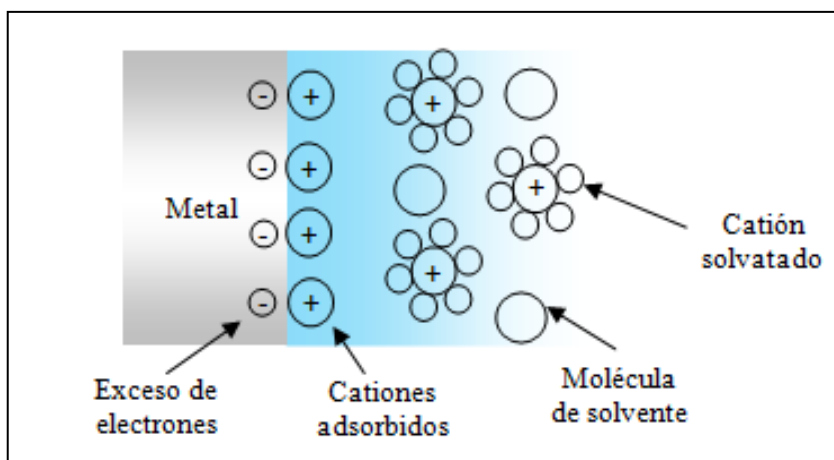


Figura 36: Esquema de la doble capa electroquímica de un metal en un medio [181]

En este caso, la interfase metal/electrolito es una doble capa electroquímica y se puede asemejar a un capacitor (C_{dl}) [182]. El electrolito se puede considerar una resistencia al paso de corriente (R_s) y la resistencia de un metal a reacciones se representa con la resistencia a la transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de trabajo (R_{ct}). Esta resistencia indica la velocidad de transferencia de carga y está relacionada con la velocidad de corrosión.

Esta técnica se va a usar para determinar la resistividad de las sales de nitratos estudiadas, presentando mayor conductividad eléctrica aquellas que menor resistencia opongan [183].

2.6.3 Viscosidad

Dado que las sales fundidas deben circular por las conducciones de la central solar a diferentes temperaturas, es importante conocer la viscosidad que van a presentar, ya que la solidificación o la no fluidez de la sal por los tubos colectores de la central provoca depósitos y atascos en los mismos que pueden conllevar problemas de operación en las conducciones de las plantas.

Además, estas solidificaciones puntuales van a suponer problemas de corrosión/erosión en los tubos y la ruptura de los mismos al cabo del tiempo, con la consiguiente pérdida económica y de producción en la central [184].

Eugene Bingham en 1929, introduce el termino reología como el estudio de la deformación y el fluir de la materia. Una definición más moderna expresa que la reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir, es decir, se somete al fluido a un esfuerzo de cizalla (tangente a la superficie) el cual produce una deformación.

Dicha deformación determina la viscosidad como la propiedad del fluido que mide su oposición a fluir. Según el tipo de reómetro usado la viscosidad medida puede ser absoluta.

$$\sigma = \mu \frac{du}{dy} = \mu \gamma \quad \text{unidades: Pa s (cp)} \quad [\text{Ec. XIV}]$$

ó cinemática, si el reómetro posee una abertura por donde el fluido puede deslizarse:

$$\delta = \frac{\mu}{\rho} \quad \text{unidades: m}^2/\text{s} \quad [\text{Ec. XV}]$$

El reómetro comercial usado en esta tesis mide viscosidades absolutas al ejercer velocidades de cizalla en el fluido a una temperatura determinada, utilizando para ello rotores de cilindro o de plato.

El estudio de la viscosidad en mezclas ternarias con contenido en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y LiNO_3 ha sido estudiado por diferentes autores. W. Michel et al. [126] estudian la mezcla 44% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 44% KNO_3 + 12% NaNO_3 , la cual descartan por su elevada viscosidad, impidiendo una correcta fluidez a través de las conducciones de la central solar. Así como la mezcla ternaria 57,6% KNO_3 + 16,2% NaNO_3 + 26,2% LiNO_3 (presenta un punto de fusión de 127°C) en la cual hay que vigilar el contenido en NaNO_3 al ser el responsable de la viscosidad de la sal.

Bradshaw et al. [185] abordan el estudio de viscosidad de estas mezclas dando diferentes rangos de viscosidad para las mezclas ternarias y cuaternarias. Los valores entorno al punto de fusión son aproximadamente de 200cP, pasando a 5-6cP a 300°C y disminuyendo hasta 2-3cP en 400°C. Este autor amplía el estudio de este parámetro [186], determinando una mayor viscosidad en las sales ternarias $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ que en la mezcla $\text{LiNO}_3/\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{KNO}_3$.

El estudio se amplía con diferentes adiciones de nitrato de calcio a sales ternarias mostrándose un incremento en la viscosidad muy significativo en las de mayor contenido en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, observándose en la figura 37.

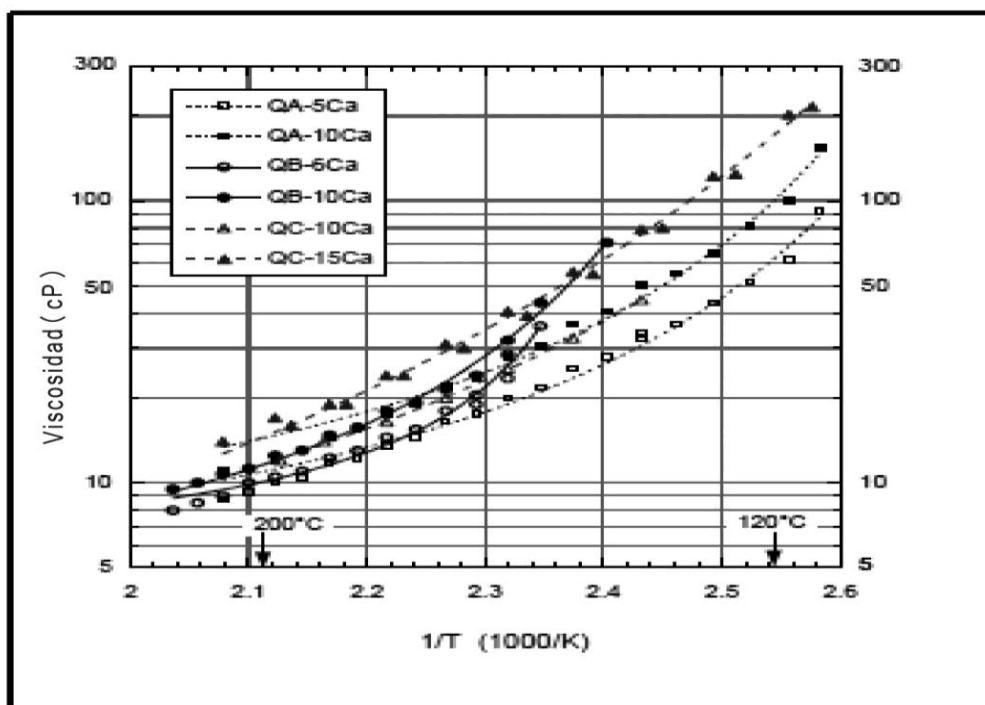


Figura 37: Efecto de la adición de nitrato cálcico en la viscosidad de mezclas cuaternarias [185].

Como se muestra en la figura 34, la viscosidad aumenta en función del contenido en calcio, el cual es mayor en torno a los puntos de fusión. Por este motivo es importante el estudio de la viscosidad en las mezclas ternarias y cuaternarias diseñadas en esta investigación, ya que si bien disminuyen el punto de fusión y tienen menor coste económico (principalmente las que tienen mayor contenido en $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), el parámetro de la viscosidad puede ser un escollo a la hora de su aplicación en centrales solares de concentración.

ESTADO ACTUAL DEL TEMA

3. Estado actual del tema:

Los dos retos principales que en la actualidad tienen las centrales termosolares, son mejorar su sostenibilidad ambiental y aumentar su competitividad frente a las centrales convencionales. Los cuatro requisitos principales para lograr estos dos objetivos son:

- Reducción del coste de la electricidad que producen.
- Mejora de su gestionabilidad, es decir, proceder a satisfacer las demandas de los consumidores de acuerdo a su perfil temporal.
- Mejorar su modularidad, pudiendo abastecer a zonas en las que resulta complicado y costoso la creación de esta infraestructura.
- Reducir su impacto medioambiental.

Una vez que los diseños de ingeniería están desarrollados y teniendo en cuenta los parámetros indicados, existen diversas plantas comerciales a nivel mundial con probado funcionamiento.

Actualmente, uno de los proyectos más ambiciosos en esta tecnología es el proyecto DESERTEC [187], en el cual se pretende construir centrales solares de concentración a lo largo de todo el desierto del Sahara y conducir la electricidad obtenida por canales a través del mar Mediterráneo suministrando energía a toda Europa. De concretarse las expectativas de este proyecto, el avance de esta tecnología será exponencial ya que con los valores de radiación solar emitidos sobre el desierto del Sahara durante cuatro horas, se podrían solucionar los requerimientos energéticos mundiales durante todo un año.

Por lo tanto, la investigación y desarrollo del sector solar se centra en reducir el elevado precio de puesta en funcionamiento y mantenimiento de estas centrales solares, siendo el estudio, diseño y caracterización de las sales fundidas usadas como fluido almacenador de energía una de las líneas de investigación más importantes actualmente a nivel mundial.

El diseño, estudio y caracterización de estos fluidos se realiza mediante análisis térmicos: calorimetría de barrido diferencial, *differential scanning calorimeter* (DSC) y termogravimetría, *thermogravimetric analyze* (TGA). Gordon et al. [188] en 1955 empiezan a utilizar estos análisis con dicha finalidad.

Actualmente mediante la técnica DSC, se pueden obtener tanto diagramas de fases binarios como ternarios de composición [172, 189-195], muy útiles en el estudio de fluidos almacenadores de energía al buscarse composiciones eutécticas. El objetivo de estos análisis es el diseño de nuevas mezclas salinas que puedan sustituir a la actual mezcla binaria (de composición 60%NaNO₃ + 40%KNO₃) usada como almacenamiento de energía, ya que mantener los tanques y conducciones por donde circula dicha sal por encima de su punto de congelación (223°C), conlleva un elevado gasto energético en la central solar.

El grupo de ingeniería de superficies y materiales nanoestructurados (ISMN) desarrolla nuevos materiales para almacenamiento de energía en diferentes proyectos para empresas de primer orden nacional y europeo.

A nivel mundial, las primeras publicaciones en esta línea de investigación surgen de los laboratorios Sandia, NREL y Halotechnics, todos localizados en Estados Unidos y cuyos objetivos se centran en la disminución del punto de fusión de estos fluidos, analizando simultáneamente otros parámetros de interés como son la viscosidad, densidad, capacidad calorífica, temperatura de descomposición y conductividad térmica, principalmente.

Otro parámetro a tener en cuenta en el mantenimiento de las centrales termosolares es la corrosión que producen dichas sales fundidas a elevada temperatura, en los aceros en contacto con ellas. Al ser un tema de interés a medio plazo, todas las industrias energéticas han usado los mismos materiales, basándose en los resultados obtenidos en los años 80 en los laboratorios estadounidenses Sandia [134, 196].

En las centrales solares en las cuales no se alcanzan temperaturas superiores a los 400°C se usan aceros al carbono, generalmente A-516 (grado 16), y en las centrales solares con temperaturas de trabajo en torno a los 565°C, el material usado es un acero inoxidable austenítico AISI 316.

Estos estudios van a ser actualizados en la presente tesis, ya que solo han sido aplicados en componentes puros y las sales actualmente usadas son de carácter comercial. Tal característica conlleva la presencia de diversas impurezas que intervienen en los procesos corrosivos y presentan una química particular.

En definitiva, los retos principales a afrontar, para hacer más rentable la generación de electricidad mediante plantas termosolares son:

- La reducción de costes de inversión, operación y mantenimiento.
- La extensión de las horas de operación.
- El aumento de las temperaturas del ciclo térmico.
- El aumento de la vida útil de las plantas.

En base a estos retos se identifican como principales direcciones del I+D en el sector del almacenamiento de energía de calor sensible:

- El diseño de aditivos que disminuyan el punto de cristalización de las sales fundidas a temperatura ambiente.
- Búsqueda de materiales más económicos para fabricar los depósitos de almacenamiento líquido.

OBJETIVOS

4. Objetivos:

El objetivo de esta tesis consiste en estudiar, diseñar y caracterizar nuevos fluidos almacenadores de energía solar, cuyas prestaciones y rendimientos mejoren a los actualmente utilizados en energía solar de concentración.

Para ello se abordará ampliamente, tanto el estudio de los fluidos usados en las funciones de almacenamiento de energía, como la propuesta de nuevos fluidos que sean capaces de absorber y almacenar la energía térmica proveniente de la radiación solar, mejorándose el rango de trabajo que actualmente limita el desarrollo de esta tecnología.

El medio corrosivo de referencia analizado en este trabajo es la sal fundida $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$, el cual es usado actualmente en las plantas comerciales. En base a los requerimientos tecnológicos se han diseñado diferentes mezclas de nitratos a fin de remplazar la sal binaria actualmente usada, a través del estudio de diferentes aditivos, LiNO_3 y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, principalmente.

El análisis de estas sales ha sido llevado a cabo mediante análisis térmico diferencial, obteniéndose: puntos de fusión, transiciones de fase, cristalizaciones, temperaturas de descomposición y capacidades caloríficas.

Para completar el estudio de estos nuevos fluidos, se han determinado tanto la conductividad eléctrica, mediante espectroscopía de impedancia electrónica (*electronical impedance spectroscopy*, EIS), como la viscosidad de los fluidos, mediante estudios reológicos a diferentes temperaturas.

Junto con la caracterización térmica de la sal, se realiza una simulación, mediante estudios gravimétricos isoterms (a las temperaturas de almacenamiento), de los procesos corrosivos que se dan en los dos tipos principales de centrales solares de concentración: las centrales con colectores parabólicos (390°C) y las de receptor central de torre (550°C). Los aceros ensayados para validar su uso, serán aceros al carbono y con bajo contenido en cromo, para las primeras, y aceros inoxidables austenítico/ferríticos para las centrales solares con receptor central de torre.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5. Procedimiento Experimental:

Dentro de la experimentación del trabajo de investigación, se han efectuado etapas diferenciadas entre sí. De cada una de ellas se van a extraer una serie de resultados que posteriormente van a ser analizados y discutidos. En el esquema de la figura 38 se muestra la secuencia de experimentación realizada, así como los parámetros más relevantes dentro de cada apartado.

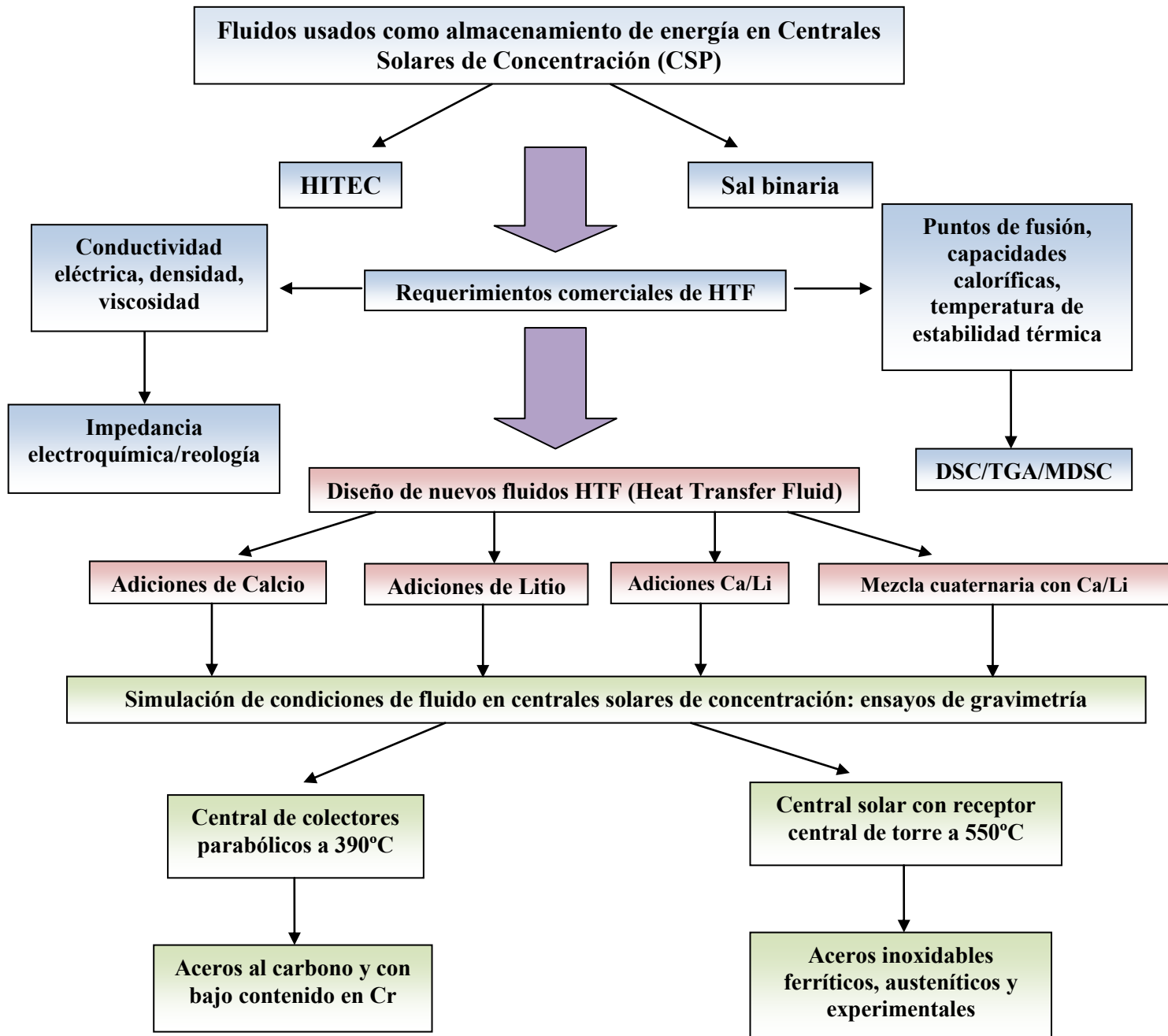


Figura 35: Esquema general de la experimentación realizada.

Como se observa en la figura anterior, en una primera etapa (azul) se van a evaluar las características de los dos fluidos usados en experiencias comerciales, la mezcla Hitec de composición, $40\% \text{NaNO}_2 + 7\% \text{NaNO}_3 + 53\% \text{KNO}_3$ y la sal binaria solar $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$, a fin de tomarlos como referencia (principalmente la sal binaria solar, al ser la mezcla a sustituir). Los resultados obtenidos en la parte experimental (etapa de diseño, en rojo) las diferentes mezclas diseñadas con adiciones de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y/o LiNO_3 a la sal binaria $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$, van a ser comparados con dicha mezcla con el objetivo de proponerse fluidos alternativos, sometiéndose posteriormente a una etapa de validación (verde), estudiándose los procesos corrosivos que tienen lugar en las dos principales centrales solares de concentración.

El estudio de este comportamiento y la elucidación de los parámetros de interés industrial conllevan diferentes técnicas de análisis que a su vez requieren de montajes experimentales muy específicos.

5.1 Técnicas de estudio fluidodinámica: Reometría.

La viscosidad ha sido evaluada en el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT) de la Universidad del País Vasco. Realizándose medidas a 150, 175, 200 y 300°C para las sales ternarias y cuaternaria diseñadas. El equipamiento usado es un reómetro acoplado a un plato Peltier de la marca TA Instruments como el que se muestra en la figura 39.



Figura 39: Reómetro acoplado a placa Peltier.

La placa Peltier (inferior) calienta la sal hasta la temperatura de ensayo, al mismo tiempo que el embolo (superior) se superpone en la muestra y se le aplica una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} la cual determinara la viscosidad del material, mediante la medida de la resistencia que esta opone a fluir.

5.2 Análisis térmico diferencial: DSC, TGA y MDSC:

Para el desarrollo de los ensayos se han utilizado los equipos SDT-Q600 y DSC-Q20 de la marca TA Instruments que aparecen en la figura 40.

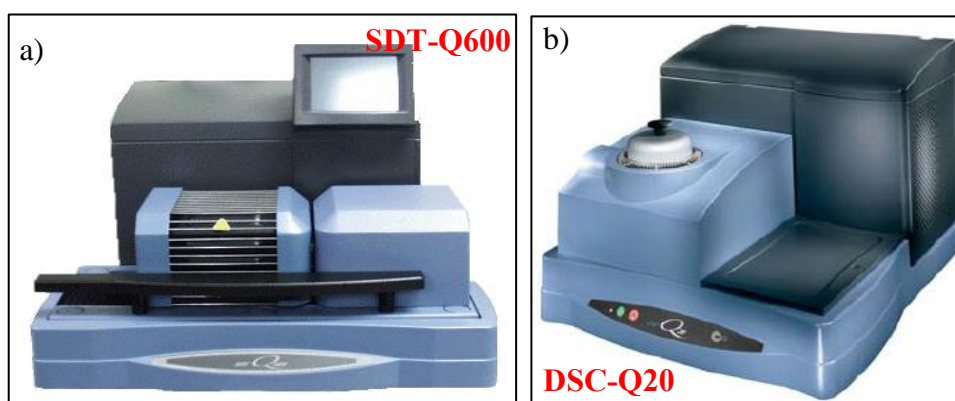


Figura 40: Equipos calorimétricos. a) SDT-Q600, b) DSC-Q20

El equipo mostrado en la figura 40 a), es un calorímetro simultáneo responsable de la señal de TGA (termogravimétrica), DSC (diferencial calorimétrica de barrido) y la señal DTA (diferencial térmica), en el cual se obtendrán las curvas de descomposición térmica de las mezclas de sales diseñadas.

El equipo mostrado en la imagen b) de la figura 40 es un calorímetro puro, es decir solo da las señales de DSC, lleva acoplado un sistema de refrigeración el cual dota de gran precisión las medidas realizadas (puntos de fusión, transiciones de fase y capacidad calorífica).

- **Medidas realizadas mediante el equipo DSC-Q20:**

El funcionamiento de la celda en el DSC se muestra en la figura 41.

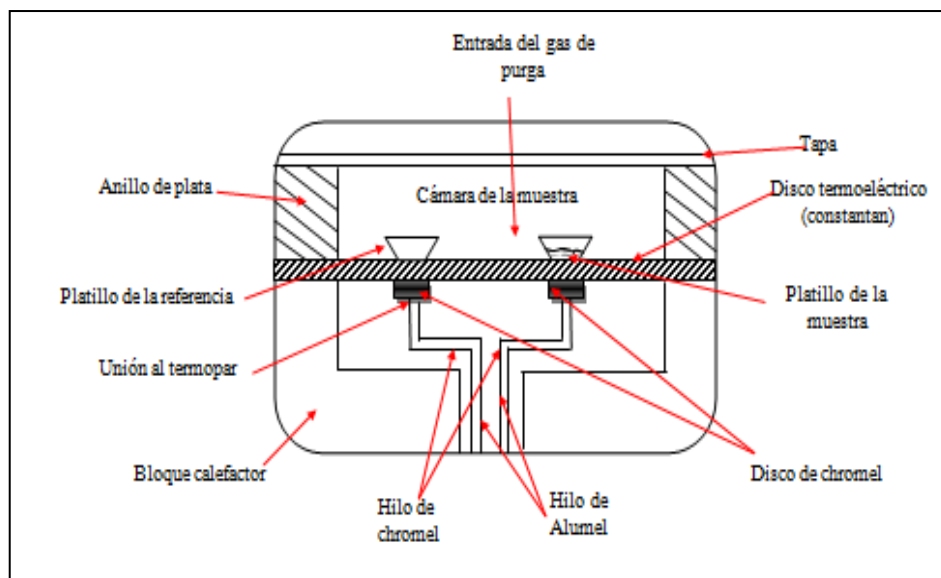


Figura 41: Esquema de una celda de DSC de flujo de calor

El calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constatan (aleación con 60% de cobre y 40% níquel) calentado eléctricamente.

Los crisoles de aluminio cerrados herméticamente para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas formadas en el disco de constatan. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia a través de los dos platillos. La diferencia entre el flujo de calor entre la muestra y la referencia se controla mediante unos termopares de superficie de Chromel/Constantan formados por la unión entre la plataforma de Constantan y los discos de Chromel sujetos a la parte inferior de la plataforma.

En la zona exterior y en la celda del DSC se introduce gas inerte (Ar o nitrógeno, generalmente), evitándose que la refrigeración externa del sistema congele la celda. Este equipo puede realizar ensayos diferenciales de barrido modulado (MDSC), medida responsable de la capacidad calorífica.

Para realizar estas medidas se efectúan diferentes análisis térmicos calorimétricos modulados (MDSC) a las temperaturas deseadas, ya que la sensibilidad del equipo en este tipo de medidas es muy alta, debiéndose tener en cuenta diferentes parámetros en los cuales se deben hacer idénticas repeticiones para estar seguros de la reproducibilidad de los resultados.

Por ello es importante intentar realizar los ensayos en similares condiciones de peso de muestra analizado, colocación simétrica de los crisoles herméticos donde se introduce la muestra y mantener unas mismas condiciones de modulado. El programa de temperatura MDSC seleccionado consiste en establecer un modulado de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ en un periodo de 130 segundos, es decir, el equipo oscila en torno a la temperatura de medida $0,5^{\circ}\text{C}$ por encima o debajo empleando entre estos márgenes 130 segundos. El equipo se mantiene en estas condiciones 20 minutos para obtener un valor estable y preciso.

Para asegurarnos un correcto funcionamiento del equipo este debe calibrarse puntualmente. Para ello se ajusta la línea base del equipo y se realiza una rampa de calentamiento con una sustancia patrón, indio, el cual posee un punto de fusión tabulado de $156,60^{\circ}\text{C}$. Por otro lado para la realización de los ensayos de calor específico, se calibra el equipo a la temperatura de trabajo, con un material de referencia, en este caso zafiro, con un valor de C_p perfectamente conocido y tabulado [197].

En este caso, y debido a la precisión con la que deben realizarse las medidas, es necesario profundir las muestras de análisis, ya que así se eliminará el agua que puedan contener, y no se variará el valor de masa introducido en el equipo y que se tienen en cuenta para el modulado.

- **Medidas realizadas mediante el equipo SDT-Q600:**

La representación esquemática del funcionamiento del SDT-Q600 se muestra en la figura 42.

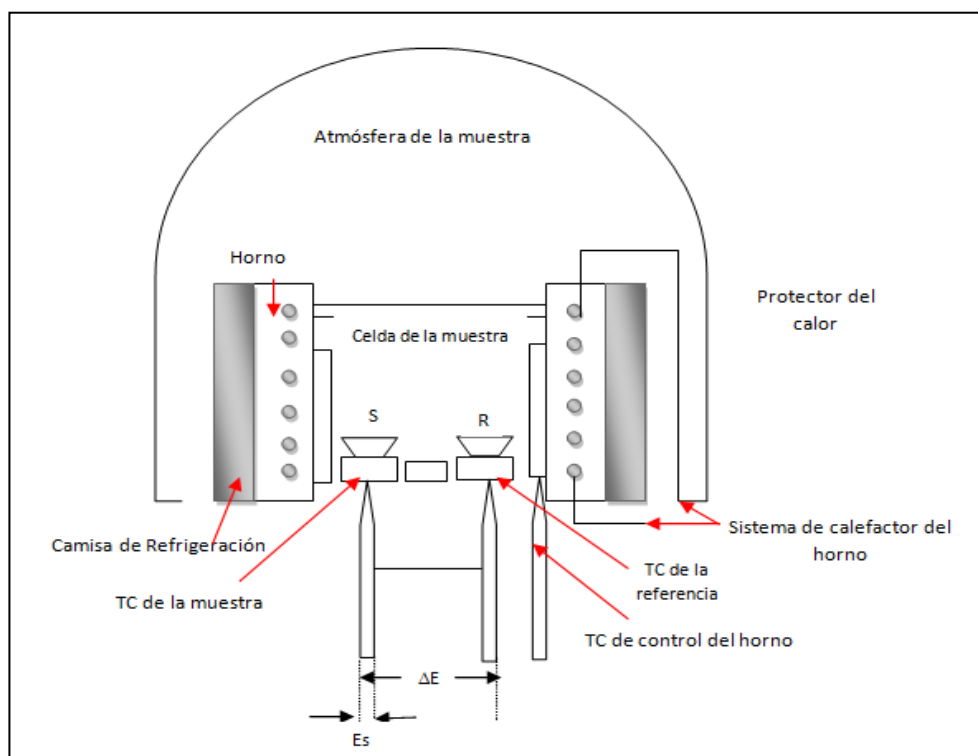


Figura 42: Esquema de funcionamiento en equipo SDT-Q600.

Los crisoles usados en este equipo son abiertos, con el fin de que las especies volátiles desprendidas durante el ensayo térmico se eliminen del mismo crisol y permiten registrar las pérdidas de peso.

Las rampas de calentamiento realizadas en este equipo van a ser siempre similares, no como en el caso del DSC, en el que se realizan ciclos térmicos al ofrecer mayor sensibilidad en las medidas. La velocidad de calentamiento seleccionada es de 10°C/min desde la temperatura ambiente hasta 600-700°C, evaluándose la pérdida de peso experimentada por el material.

Al igual que en el DSC-Q20, el equipo simultaneo SDT-Q600 también necesita ser calibrado para asegurarnos que los resultados obtenidos sean correctos. Por lo tanto se realizará una calibración tanto de la línea base como del flujo de calor. La sustancia de referencia en este caso es el Zn, fijándose un rango aceptable para la fusión del mismo entre 419,47 y 420,47°C.

Los crisoles utilizados en los equipos de análisis térmico son diferentes, siendo de platino y alúmina (figura 43 a) para el caso del equipo SDT-Q600 y de aluminio (figura 43 b) para el DSC Q-20.



Figura 43: Crisoles de ensayo, a) Platino y Alúmina, abiertos a la atmósfera b) Aluminio

En el DSC-Q20 los crisoles de aluminio se cierran herméticamente (figura 44), desechándose al final del ensayo.



Figura 44: Encapsulación de crisoles para ensayo en DSC-Q20.

En ambos ensayos térmicos realizados, la cantidad de sal por ensayo oscila entre 5-10mg y los resultados quedan reflejados en el propio equipo, siendo tratados posteriormente mediante el programa “*TA Universal analysis*” en un ordenador anexo al equipo.

5.3 Montaje experimental EIS:

Para la medida de la conductividad eléctrica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se requiere un montaje experimental específico.

Para ello es necesario realizar una preparación superficial de los aceros que intervienen en la obtención de la medida. Las probetas se desbastan con papel de SiC hasta un acabado de grado 600, con el objetivo de eliminar las posibles heterogeneidades en la superficie del material. Para poder realizar las medidas electroquímicas cada probeta se conecta mediante soldadura a un hilo conductor de composición 50%Ni - 50%Cr, el cual es protegido con una caña cerámica para evitar su corrosión.

El hueco existente entre la probeta y la caña se sella con una mezcla denominada Ceramabond, como se presenta en la figura 45. Esta pasta forma un sólido cerámico al secarse que impide la penetración de la sal fundida en el interior de la caña interna y evita la corrosión del hilo conductor y la interferencia en las señales obtenidas.

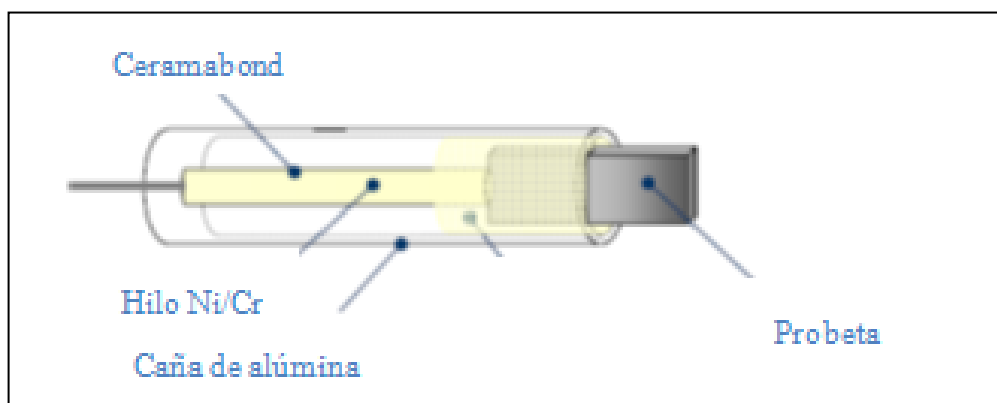


Figura 45: Esquema del montaje del electrodo

El acero elegido para este montaje es el inoxidable austenítico AISI 316 (acero muy noble), ya que el fin de estos ensayos no es la monitorización de la corrosión sino la determinación de la resistividad de las sales y en consecuencia su conductividad electroquímica. Para determinarla, se han realizado medidas durante las primeras 24 horas de contacto con la sal, en intervalos de dos horas.

Un parámetro importante a analizar en este estudio es analizar la variación de la conductividad eléctrica en función de la temperatura, por lo que se realizarán diferentes medidas a 200, 300, 390 y 500°C para las diferentes sales diseñadas.

En la figura 46 se muestra el esquema general del ensayo electroquímico.

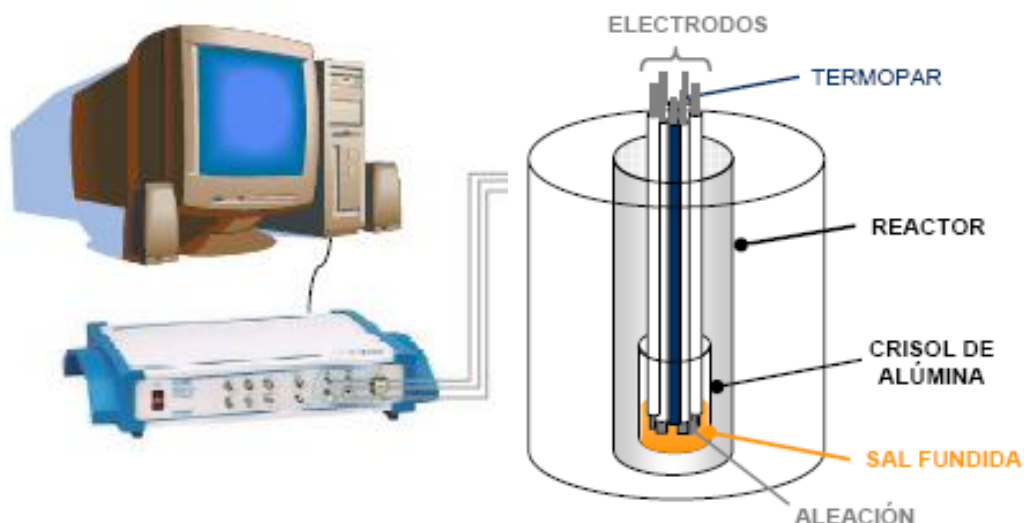


Figura 46: Esquema del montaje del ensayo electroquímico

Las medidas de impedancia se realizaron utilizando tres electrodos (auxiliar, medida y referencia), usando como perturbación una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud y un barrido de frecuencias de 50 KHz a 10 mHz, recogándose las señales en el equipo electroquímico Voltalab 80.

5.4 Ensayos de corrosión a elevada temperatura:

Se han realizado estudios gravimétricos de ganancia de masa, a elevada temperatura durante 2000 horas, en aceros comerciales con la composición indicada en la tabla 3.

Tabla 3: Composición en % peso de los aceros ensayados en la investigación.

Aceros	% EN PESO															
	Si	Al	Mn	Sn	Ni	Cu	Cr	P	Mo	Ti	Nb	Co	C	S	N	W
AISI 304	0,4	-	1,7	0,016	8,04	0,32	18,28	0,029	0,27	0,01	0,008	0,14	0,055	0,001	0,049	-
AISI 430	0,4	-	0,2	0,010	0,18	0,03	16,21	0,018	0,01	0,02	0,003	0,02	0,12	0,002	0,038	-
AISI 316	0,36	-	1,2	0,007	10,55	0,25	16,88	0,025	2,14	0,022	0,016	0,12	0,03	0,002	0,04	-
OC-4	0,15	3	2	-	20	0,5	14,3	0,04	2	0,1	2,5	-	0,1	-	-	1
T-22	0,3	-	0,4	-	-	-	2,25	0,3	1	-	-	-	0,12	0,3	-	-
T-11	0,79	-	0,436	-	0,917	0,198	1,2	0,008	0,5	-	-	0,01	0,1	0,002	-	-
A1	0,1	-	0,93	-	-	-	-	0,035	-	-	-	-	0,27	0,035	-	-

Como se ha observado en la bibliografía [198], en las centrales con colectores parabólicos en las que el almacenamiento de la sal alcanza 390°C se usan aceros al carbono, motivo por el cual en la presente tesis se va a evaluar el comportamiento de un acero al carbono (A1) de referencia, similar a los utilizados actualmente, analizándose la influencia de pequeñas adiciones de cromo (1,2% en T11 y 2,25 en T22) en el proceso de corrosión en las sales fundidas, con el objetivo de proponer y mejorar los materiales utilizados en esta tecnología.

Por otro lado la tecnología de torre central (alcanza los 550°C) requiere de aceros inoxidables en los tanques de almacenamiento y en las conducciones por las que circula la sal a esa temperatura.

El acero inoxidable cuyo uso está más extendido en este tipo de centrales es el acero austenítico AISI 316, el cual se estudiará como referencia, evaluándose el uso de otros aceros inoxidables austeníticos (AISI 304, OC-4) y ferrítico (AISI 430), como posibles sustitutos de este.

5.4.1 AISI 304:

Pertenece a una familia de aceros inoxidables austeníticos que contienen 18% de Cr y un 8% de Ni. Presenta una estructura cúbica centrada en las caras, siendo ampliamente utilizado gracias a su buena resistencia a la corrosión, prevención de productos contaminantes, fácil fabricación y limpieza, siendo un material muy resistente, ligero y de fácil conformación.

Su buen comportamiento frente a la corrosión está relacionado con su contenido en Cr (18%), al dotar al material de una capa superficial protectora de Cr_2O_3 , aunque en medios corrosivos que contienen iones cloruro es susceptible a corrosión por picadura. Estos agentes agresivos (Cl^-) reaccionan con la capa de óxido protectora aumentando su porosidad, permitiendo que los cloruros presentes en el medio penetren hacia la superficie del acero inoxidable y reaccionen con el Fe, formando compuestos volátiles que difunden hacia el exterior y desprenden la capa protectora, por lo que este será un comportamiento a tener en cuenta en la discusión de resultados [199].

El acero AISI 304 presenta una resistencia adecuada a la fluencia, lo que le convierte en un acero con múltiples usos industriales a elevada temperatura. La austenita es una fase dúctil y blanda compuesta por Fe- γ (fcc) que tiene carbono disuelto en posiciones intersticiales. La austenita al microscopio presenta una estructura de granos poligonales con unas bandas típicas en algunos granos (maclas), la cual se muestra en la figura 47 (revelada con gliceregia).

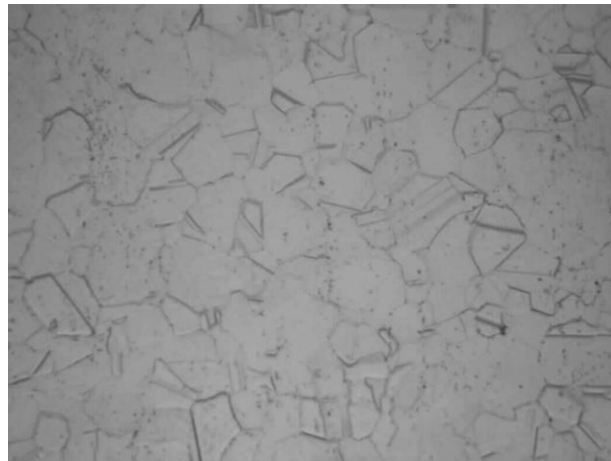


Figura 47: Imagen obtenida por microscopia óptica (x500) del material base AISI 304.

5.4.2 AISI 430:

La elevada relación Cr-C de este acero inoxidable ferrítico refuerza el comportamiento alfégeno del mismo, presentando una matriz ferrítica a temperatura ambiente. La solución sólida alfa, la cual es una solución sólida intersticial de carbono en Fe- α (bcc), presenta la estructura más blanda de todas las que aparecen en el diagrama binario. Dicha estructura, revelada con gliceregia, se muestra en la figura 48.



Figura 48: Imagen obtenida por microscopia óptica (x500) del material base AISI 430.

Son muy utilizados en aplicaciones donde se requiere una buena resistencia a la corrosión bajo tensión y especialmente en medios que contienen Cl^- .

Poseen buena deformabilidad, lo cual les hace aptos en procesos de conformación en frío, laminación..., presentando un menor endurecimiento por deformación que los aceros inoxidables austeníticos [200]. Posee también un contenido en Cr similar al acero inoxidable AISI 304, por lo que de forma análoga y como se observaba en la figura 24, para un contenido del 16% en Cr, el acero posee una capa superficial protectora de Cr_2O_3 .

5.4.3 Acero experimental OC-4:

Este acero experimental pertenece a un grupo de aceros inoxidables austeníticos formadores de alúmina, AFA (*Alumina forming austenitic stainless steels*), los cuales presentan mejor resistencia a la corrosión que las convencionales capas de Cr_2O_3 , para temperaturas superiores a los 600°C [201].

Los laboratorios Oak Ridge han desarrollado este material (OC-4), tras diversas investigaciones, variando la composición en Nb, Al y Ni, para favorecer la formación de Al_2O_3 en la superficie del material. La figura 49 muestra el mejor comportamiento frente a la corrosión de la aleación compuesta por un 3%Al, 2,5%Nb y 0,1%Ti [202, 203], correspondiente a la composición del material OC-4.

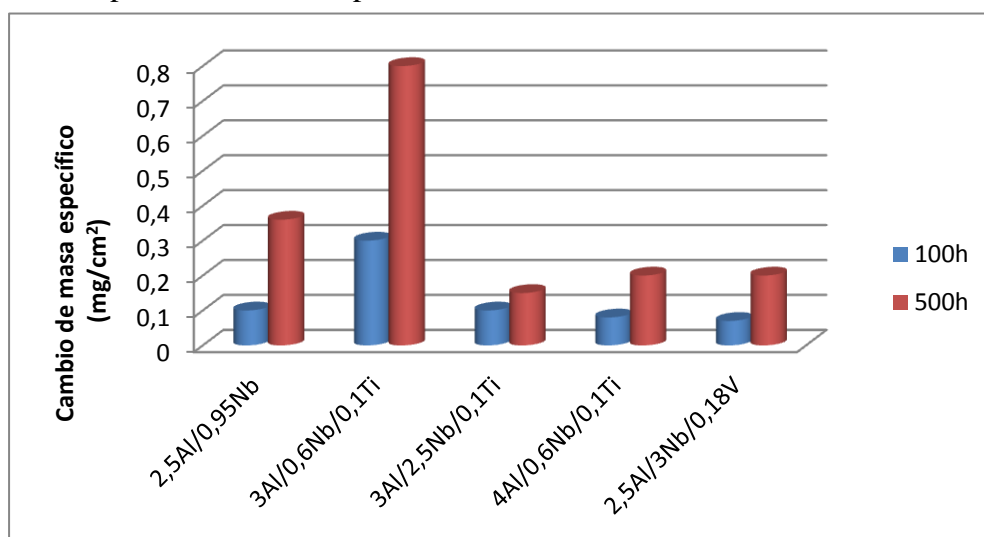


Figura 49: Ganancia de masa en función de la composición en Nb, Al y/o Ti-V para aleaciones sometidas a 900°C en aire durante 100 y 500 horas.

Los estudios realizados en dicho laboratorio determinan que incrementando la cantidad de Nb y Ni se ve reducida la solubilidad de oxígeno, favoreciéndose la formación de Al_2O_3 . Estas aleaciones presentan una gran resistencia a la fluencia (Creep), comportamiento que está relacionado con la presencia de nanoprecipitados de NbC en la matriz del material [204, 205].

Es importante destacar el papel del titanio y el vanadio en estas aleaciones, ya que una adición individual de cualquiera de ellos permite la formación de recubrimientos protectores de alúmina, mientras que una adición conjunta (incluso a esos niveles), genera una capa de óxido rica en Fe-Cr, generando una oxidación interna del aluminio. Este comportamiento se observa en la figura 50.

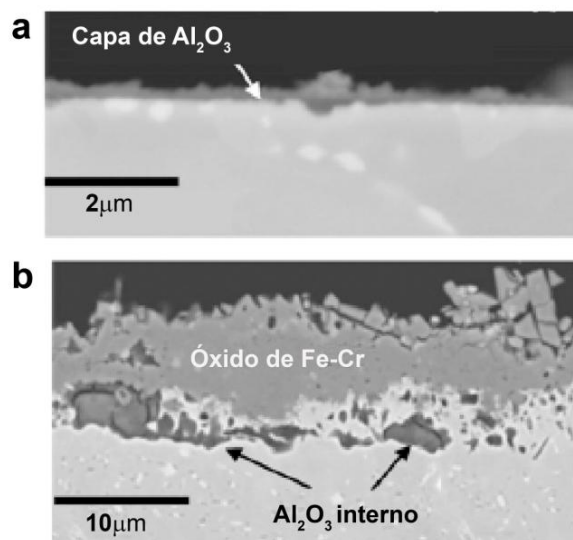


Figura 50: Oxidación a 800°C después de 72 horas para a) aleación con un contenido de 0,3%Ti, b) aleación con contenido de 0,5%V y 0,3%Ti.

La microestructura del acero experimental OC-4 (revelada con gliceregia), se observa en la figura 51.

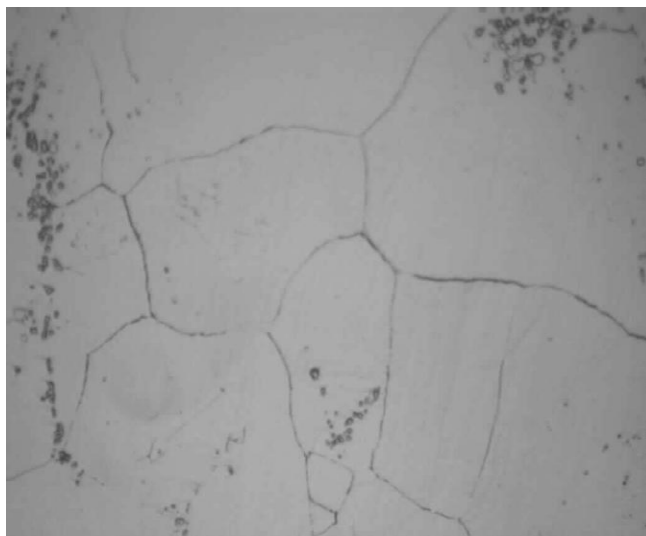


Figura 51: Imagen obtenida por microscopia óptica (x500) del material base OC-4.

Se observan los granos del material base (típicos granos austeníticos) junto con agregados más oscuros de carburo de niobio.

5.4.4 AISI 316:

El acero AISI 316 es un acero inoxidable aleado con molibdeno. Esta adición le confiere mejores propiedades anticorrosivas (junto con el mayor contenido en níquel) que las de la familia 304, al disminuirse la susceptibilidad a la corrosión por picado ya que la capa pasiva formada es mucho más resistente.

Actualmente este acero se usa en los tubos por los que se bombea la sal en las centrales de torre central, así como en los tanques de almacenamiento de este tipo de centrales, en los que se alcanzan los 550°C. Por este motivo será tomado como referencia para los resultados en el resto de aceros inoxidables, cuya evaluación pretende poder sustituir a dichos aceros en esta tecnología.

La microestructura de este acero presenta las maclas características de un acero inoxidable austenítico. Dicha microestructura fue revelada con gliceregia (figura 52).



Figura 52: Microestructura del acero inoxidable AISI 316 obtenida mediante microscopía óptica (x500).

5.4.5 A1:

Este acero al carbono (0,27%C), sin adiciones de cromo y grado ASTM 210 [198], va a ser tomado como referencia en la presente investigación, al ser similar al usado en centrales solares con colectores parabólicos (máxima temperatura de trabajo 390°C). La microestructura ha sido revelada con una disolución de Nital al 2% (2% de ácido nítrico en etanol) y presenta granos de ferrita (más claros) y perlita (oscuros).

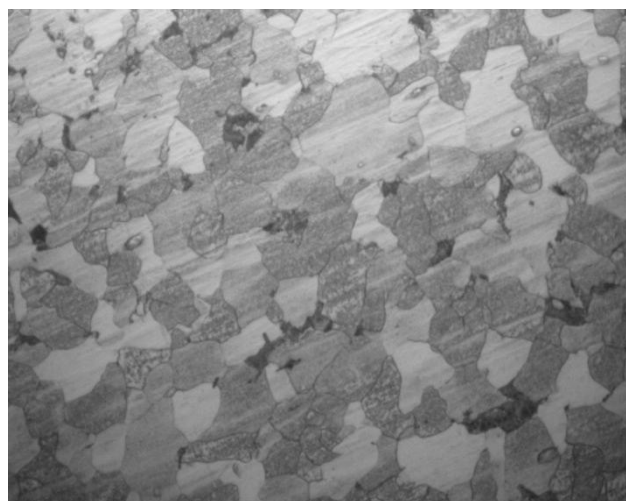


Figura 53: Microestructura acero al carbono A1 obtenida mediante microscopía óptica (x500).

5.4.6 T11:

El acero al carbono SA 213 grado T11, con contenido 1,2%Cr-0,5%Mo, es usado en calderas a presión ya que el contenido en Mo mejora la resistencia de los aceros al carbono. Cuando se añade Mo al acero aumentan: su resistencia, su límite elástico, su duración frente al rozamiento, las cualidades frente a impactos y su templabilidad; además contribuye a la resistencia a altas temperaturas y permite calentar los aceros hasta el rojo intenso, sin pérdida de dureza.

El Mo incrementa la resistencia al ablandamiento durante el templeado y limita el crecimiento del grano estructural del acero, siendo el aditivo simple más efectivo que incrementa la resistencia a la fluencia a alta temperatura [206].

El acero T11 presenta un 1% de silicio el cual también mejora las propiedades de resistencia del material, contribuyendo a la calidad del acero, como consecuencia de sus altas propiedades desoxidantes y degasificadoras. Cuando el Si se añade en cantidades no superiores al 2,5%, la resistencia máxima del acero aumenta sin perder ductilidad; mientras que contenidos en Si superiores al 2,5% provocan fragilidad.

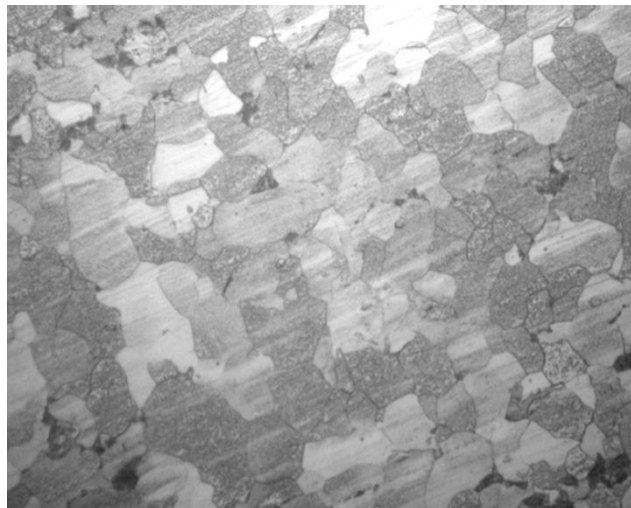


Figura 54: Microestructura del acero T11 obtenida mediante microscopía óptica (x500).

La microestructura del acero T11 (figura 54), y revelada con Nital al 2%), es similar al acero A1 con granos de ferrita y perlita.

5.4.7 T22:

Este acero al carbono con contenido 2,25%Cr-1%Mo, es muy utilizado en tubos colectores y en intercambiadores de calor de centrales térmicas. El límite de oxidación, es decir, la temperatura a la cual la pérdida de material es importante y se pone en peligro la seguridad de la instalación es de 579°C. La combinación de cromo y molibdeno le confiere una buena resistencia a la fluencia (Creep) y en zonas soldadas [207, 208].

La microestructura que presenta este material, al igual que en los aceros al carbono anteriormente descritos, está compuesta por ferrita (granos más claros) y algunas colonias de perlita (más oscuras), que es una estructura laminar de capas alternadas de ferrita y carburo de hierro, la cual ha sido revelada con Nital al 2% y se muestra en la figura 55.

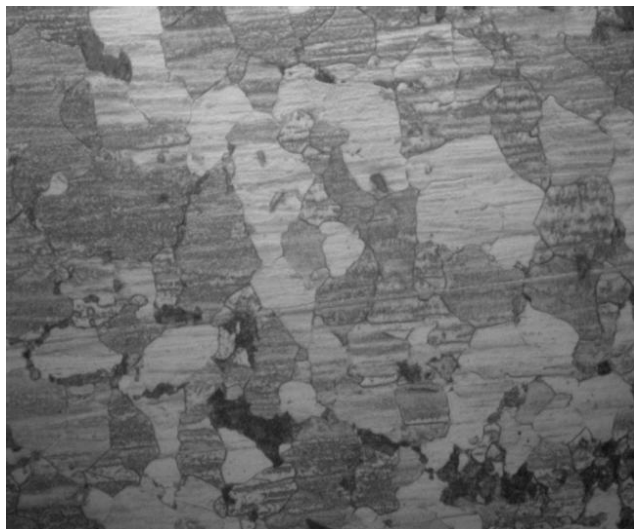


Figura 55: Imagen obtenida por microscopia óptica (x500) de la microestructura del acero T22.

Existen estudios de corrosión [209] en estos aceros con bajo contenido en Cr y Mo a 600°C, en los que se produce una oxidación interna puntual de Cr_2O_3 , pese a los bajos % de cromo en el material. Esta característica convierte al T22 en uno de los aceros al carbono más usados en centrales de generación eléctrica y por tanto es elegido para su posible aplicación en conducciones y tanques de almacenamiento en la tecnología solar que se va a estudiar.

5.4.8 Preparación de las muestras:

Las probetas ensayadas en los ensayos de corrosión gravimétricos, tienen unas dimensiones de 20mm x 10mm x 2mm, en el caso del AISI 304, del AISI 430, T-22, A1 y T11, y 15mm x 6mm x 2mm en el caso del material OC-4 y AISI 316.

Las muestras se preparan con la ayuda de un disco impregnado con polvo de diamante, para desbastar posteriormente, con papel de carburo de silicio (SiC) hasta la granulometría P1000 (tamaño de partícula de SiC: 18.3µm), de tal forma que la superficie de la muestra quede homogénea, eliminando el posible óxido que pudieran tener y las pequeñas imperfecciones donde se podría localizar la corrosión. Posteriormente se lavan con acetona en un baño de ultrasonidos, para eliminar los restos de suciedad que puedan quedar en la probeta.

A continuación se miden en todas sus dimensiones (con un calibre electrónico) y se pesan en una balanza analítica, la cual posee una sensibilidad de 0,00001g (10µg). Las muestras se introducen junto con la mezcla salina de estudio en crisoles de alúmina, los cuales se introducen en un horno de resistencia (Hobersal XB2) a 390°C o 550°C, dependiendo de la sal estudiada.

La temperatura del horno se verifica previamente, mediante un termopar calibrado, ajustándose el display del horno a la temperatura exacta de estudio, corrigiéndose el posible desfase entre ambos. Para el ensayo de inmersión isoterma se realizan medidas gravimétricas a 24, 48, 150, 350, 500, 675, 850, 1000, 1250, 1500, 1750 y 2000 horas de ensayo.

Las muestras una vez sacadas del horno, se enfrían lentamente en agua destilada caliente, para eliminar los restos de sal en la que estaban inmersas, posteriormente se secan y se pesan tomando un valor medio entre cinco valores de sus pesadas. La fórmula utilizada para calcular la ganancia de masa frente al tiempo es:

$$\frac{\Delta m}{S_0} = \frac{m_i - m_f}{S_0} \quad [\text{Ec. XVI}]$$

Siendo m_i la masa inicial de la probeta, m_f la masa de la misma al tiempo t y S_0 el área inicial de la probeta.

Tanto las muestras como la sal ensayadas se guardan para cada tiempo para analizarlas posteriormente.

Del mismo modo, se mantiene una probeta durante las 2000 horas de ensayo, la cual se va pesando simultáneamente en cada hora de medida, para así tener un segundo valor que ratifique el comportamiento observado o para detectar un posible error en la pesada de la muestra.

Las muestras una vez ensayadas, se caracterizan mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscopy, SEM), y se analizan tanto las superficies de las muestras, como los cortes transversales. La técnica de difracción de rayos X se utiliza para el análisis de los productos de corrosión formados, y mediante microscopía óptica se realiza el estudio de la microestructura de los aceros ensayados, así como una evaluación del corte transversal previo a su análisis de barrido electrónico.

5.4.9 Análisis químicos realizados en la sal.

Al término del ensayo de corrosión se analiza la composición química de las sales en las que se ha realizado el ensayo, con el fin de evaluar los diferentes parámetros de interés en la química de los nitratos, comparando dichos valores con las cantidades iniciales que estaban presentes en la sal. Los parámetros analizados son los siguientes:

- SO_4^{2-} : Es importante controlar el contenido en sulfatos, ya que estos pueden formar con facilidad compuestos con calcio, sodio o potasio presentes en las sales. La formación de estos compuestos sólidos dificulta la correcta fluidez de las mismas por las conducciones de la central solar, pudiendo provocar procesos de corrosión-erosión en las conexiones de la planta, así como en las bombas de propulsión y en los intercambiadores de calor.
- Cr y Fe: El estudio del contenido de estos elementos en la sal tras el proceso de corrosión, nos da indicaciones del potencial del proceso corrosivo, ya que un contenido elevado de hierro en la sal, supone pérdida de material debido a la fragilidad de las capas de óxido generadas. Por otra parte, si la sal tiene contenido en cromo, el acero pierde su carácter protector y se pueden explicar por tanto las ganancias de masa experimentadas.

- Mg: El magnesio es una impureza importante presente en las sales, en forma de nitrato magnésico. Este elemento forma con facilidad óxidos de magnesio, los cuales se adhieren a la superficie del acero en las primeras horas de exposición en la sal. Junto a este comportamiento es importante destacar la incorporación del magnesio en la estructura de la hematita formando magnesioferritas (MgFe_2O_4).
- Ca: Al igual que el magnesio, es importante evaluar el contenido en esta impureza, ya que en este caso tiende a formar compuestos insolubles con sulfatos y carbonatos, impidiendo la correcta fluidez de la sal.
- Cl^- : Los iones cloruros son potenciadores de la corrosión por lo que siempre es importante estudiar su contenido y evolución en la sal.
- NO_2^- : El contenido en nitritos de la sal nos da dos indicaciones, por un lado, una idea de en qué medida se está dando la reacción de reducción catódica de nitratos a nitritos en la sal, y por otro, del grado de evaporación de especies NO_x que se produce en ésta.
- % Humedad: Como se ha tratado en la introducción teórica, el grado de humedad en las sales, influye en el poder corrosivo de la sal, motivo por el cual es uno de los parámetros elegidos para su estudio.

Estos análisis han sido realizados en el Laboratorio de Análisis Geoquímico y Ambiental de Universidad Complutense de Madrid, mediante método de Volhard (Cl^-), gravimetría (% humedad, SO_4^{2-}), espectrofotometría UV-visible (NO_2^-) y espectrometría ICP-OES (Ca, Cr, Fe y Mg).

5.5. Técnicas de caracterización utilizadas

5.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para obtener imágenes. La muestra al ser bombardeada por este haz, emite rayos X, que son recogidos mediante un detector refrigerado por nitrógeno líquido. Esta señal de rayos X es analizada de acuerdo a la energía de las líneas características de cada elemento de la muestra.

El analizador muestra en tiempo real la intensidad de las líneas de rayos X características de los elementos en función de la energía, siendo por tanto, una técnica de determinación cualitativa pero semicuantitativa.

Las ventajas más destacables que presenta esta técnica son, por un lado una alta profundidad de campo, lo que permite la visualización de grandes áreas de la muestra, pero también, al tener una gran resolución, se pueden obtener imágenes de muy buena calidad a grandes aumentos, permitiendo detectar pequeños detalles que puedan influir en el comportamiento frente a la corrosión del material.

El microscopio electrónico de barrido dispone de varios sistemas de detección por lo que es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados.

Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra, mientras que la intensidad de emisión de los electrones retrodispersados, depende del número atómico medio de los átomos de la muestra. De este modo los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, obteniéndose una imagen en la cual se revelan las diferencias en la composición química de la capa por diferencias de contraste, asignándose con mayor facilidad las difusiones preferenciales en el material. Todos los análisis transversales realizados, se han caracterizado con la ayuda de esta técnica.

El microscopio electrónico usado en el presente estudio, corresponde a la marca JEOL, modelo JSM 6400 con un analizador EDX integrado en el equipo.

5.5.2 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de determinación estructural, composicional e identificación que se basa en hacer pasar por una muestra cristalina un haz de rayos X. Este haz difracta en varias direcciones debido a la simetría de la estructura cristalina, que da lugar a un patrón de intensidades que, mediante ley de Bragg [210], permite resolver la estructura cristalina de la muestra mediante la obtención de las distancias interplanares o ángulos de difracción.

Estos valores están tabulados para una gran variedad de sustancias y fases cristalinas, siendo posible la determinación de la composición, junto con la identificación de las fases de la muestra a estudiar. El difractómetro utilizado es el modelo X'Pert de Philips (en el caso de análisis de DRX con incidencia de ángulo normal), usando como condiciones de medida una tensión de 45kV e intensidad de 40mA, correspondientes a una potencia de 1800W.

La detección se realizó entre 0 y 90° con un paso de 2°, el monocromador que utiliza es de cobre curvado y la radiación usada fue la línea K_{α} del Cu: $K_{\alpha 1} = 1,54056\text{\AA}$; $K_{\alpha 2} = 1,54439\text{\AA}$.

Al realizar el análisis de DRX con incidencia de ángulo rasante se consigue obtener información únicamente de las fases que se encuentran en la superficie de la muestra. En este caso el modelo de Philipps usado es el XPERT-PRO MPD, usándose la radiación $K_{\alpha 1}$ del cobre, siendo el ángulo de incidencia de 0,5° y el intervalo de medida entre 5° y 95° con un paso de 2°.

5.5.3 Microscopía Óptica

El microscopio óptico basa su funcionamiento en lentes ópticas, tanto en el objetivo como en el ocular. La lente ocular amplía la imagen del objetivo, y la del objetivo amplía la imagen de la muestra a observar. Otra lente, el condensador, hace que se concentre la luz sobre la muestra, regulándose la luz incidente por un diafragma.

El microscopio tiene acoplada una cámara Leica, la cual permite obtener imágenes en vivo de la muestra de estudio con el objetivo de realizar un seguimiento de la muestra durante su proceso de preparación y previo a su análisis en el SEM.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6. Resultados y discusión:

A continuación se van a discutir individualmente los resultados obtenidos en las diferentes mezclas salinas diseñadas en la presente tesis. Inicialmente se estudiarán las dos mezclas que han sido evaluadas tanto en plantas piloto como en proyectos comerciales, es decir, la mezcla ternaria Hitec ($40\% \text{NaNO}_2 + 7\% \text{NaNO}_3 + 53\% \text{KNO}_3$) y la mezcla binaria actualmente usada para el almacenamiento de energía en las plantas comerciales de concentración, $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$.

6.1 Mezcla binaria $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$

Como se ha comentado, la mezcla actualmente usada en las centrales solares de concentración, es la sal binaria de formulación $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$, la cual destaca por su adecuada densidad (1880Kg/m^3) y calor específico ($1500 \text{ J/Kg } ^\circ\text{K}$) para su uso en sistemas de almacenamiento en plantas solares. Junto a estas propiedades cabe destacar la baja presión de vapor ($< 0,01 \text{Pa}$) y el precio asequible de los componentes de la sal.

Se ha realizado un estudio completo de esta sal, a fin de establecer el estado del arte, del fluido usado en el almacenamiento de energía en la industria termosolar, para posteriormente tomarlo como comparativa en las mezclas diseñadas con el objetivo de encontrar nuevas formulaciones que puedan reemplazar a la actual.

6.1.1 Caracterización térmica de la sal

Como se ha descrito en el desarrollo experimental, se ha realizado una caracterización térmica mediante DSC y TGA con el fin de evaluar los puntos de fusión, temperaturas máximas de estabilidad y capacidad calorífica de la mezcla, realizando por tanto una actualización de los parámetros de la sal binaria solar. Las referencias de las propiedades de esta sal fueron establecidas entre 1980-90, por los laboratorios estadounidenses Sandia y NREL, realizándose tales análisis en componentes puros de nitrato de sodio y potasio, por lo que la presente actualización, realizada en sales comerciales (con sus correspondientes impurezas), presentará resultados más representativos de la problemática que conlleva el uso de estas sales en la actual tecnología solar.

El análisis térmico realizado mediante DSC (en atmosfera inerte de N_2), con rampa de calentamiento y enfriamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, se muestra en la figura 56.

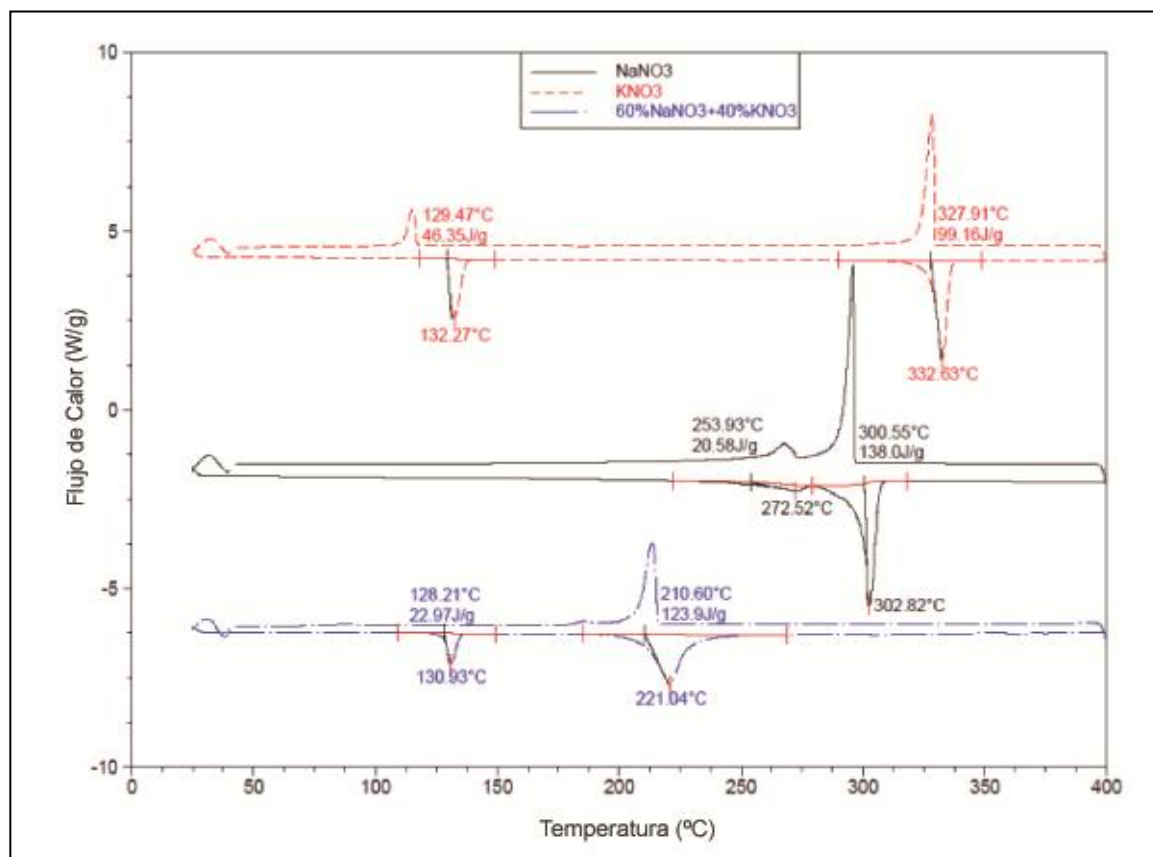


Figura 56: Curvas DSC NaNO_3 , KNO_3 y 60% NaNO_3 +40% KNO_3

Tal y como se ha comentado en la introducción teórica, el análisis térmico del KNO_3 (en rojo), presenta una primera transición a 132°C , la cual corresponde a la transición orden-desorden (α - β), detectándose el punto de fusión del nitrato de potasio a 332°C .

La curva en color negro de la figura 55, corresponde al NaNO_3 usado en la presente tesis. En dicho componente se detecta la transición λ a $272,52^\circ\text{C}$, en la bibliografía se establece a 275°C , seguida de la fusión para este componente a $302,82^\circ\text{C}$, necesiéndose un aporte de energía de 138 J/g . La curva térmica en azul corresponde a la mezcla binaria de composición 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , la cual mantiene la transición α - β procedente del KNO_3 y presenta un punto de fusión menor al de sus componentes a 221°C , siendo acorde con las referencias bibliográficas [36, 211]. La entalpía de fusión para la mezcla binaria se establece en $123,9^\circ\text{C}$.

Las curvas de enfriamiento muestran el proceso inverso, es decir, las transiciones correspondientes a la solidificación de la sal y la vuelta al orden correspondiente a la transición α . Dichas transiciones se producen a una temperatura algo menor que las detectadas en el proceso de calentamiento, debido al fenómeno de sobreenfriamiento característico de estas sales (supercooling) [212].

El estudio de descomposición térmica (figura 57), establece una temperatura máxima de descomposición (pérdida del 3% en peso) de 588,51°C.

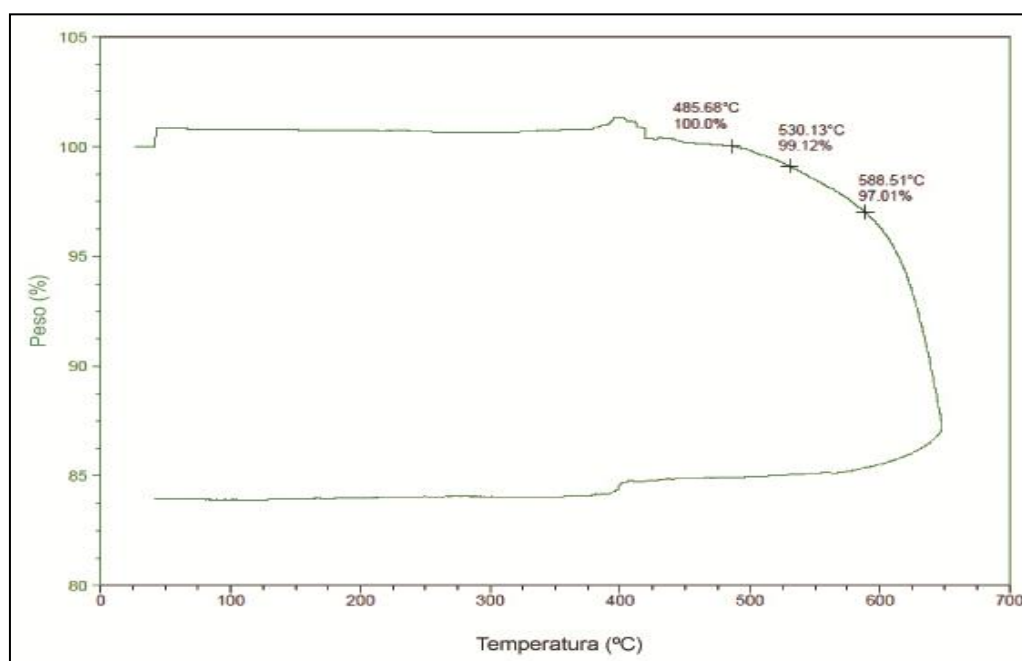
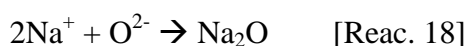


Figura 57: Curva descomposición térmica (TGA) de mezcla binaria

Dada esta adecuada estabilidad térmica, la sal binaria solar se utiliza tanto en centrales solares con colectores parabólicos, alcanzando una temperatura máxima de almacenamiento de 390°C, como en centrales con receptor central de torre, donde se alcanzan temperaturas de almacenamiento de hasta 565°C.

En torno a 400°C, la curva térmica obtenida presenta una pequeña ganancia en peso, la cual es atribuida a la formación de óxidos de sodio y de potasio, formados mediante las reacciones 18 y 19.



Se ha realizado un estudio del aspecto visual de la sal a diferentes temperaturas, manteniéndose dicha estabilización de la temperatura durante 2 horas. El aspecto visual de la sal se muestra en la figura 58.

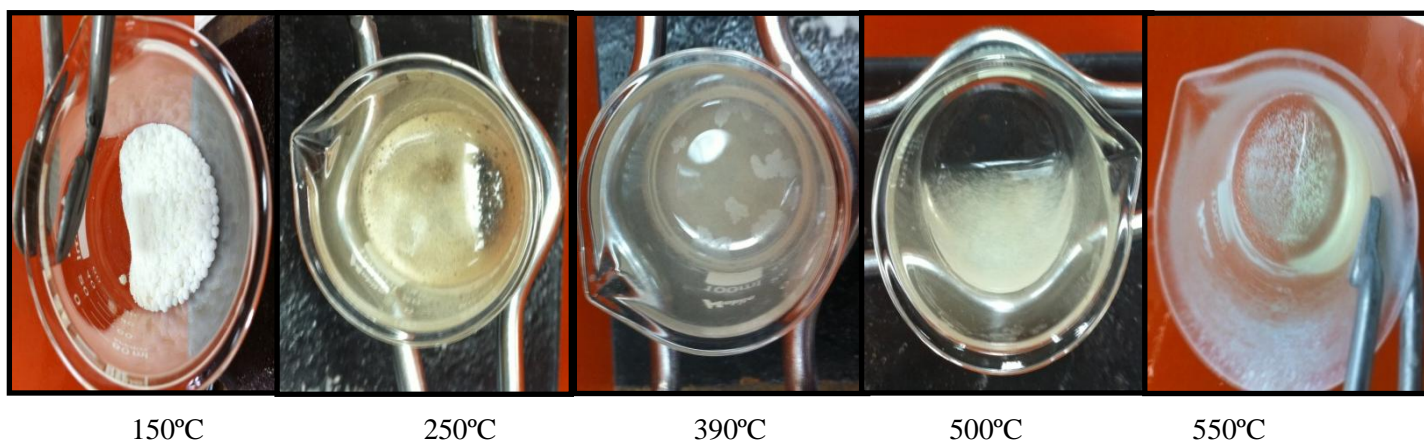


Figura 58: Aspecto visual de la mezcla binaria solar a 150, 250, 390, 500 y 550°C

A 150°C la mezcla salina se encuentra todavía en estado sólido, presentándose fundida a 250°C. El aspecto de la sal a 390°C, temperatura de almacenamiento en centrales solares con colectores cilindro parabólicos, es fluido y de aspecto cristalino, tornando este a más amarillento a partir de 500°C, advirtiéndose la presencia de pequeños óxidos (de sodio y potasio) en el fondo del recipiente, como consecuencia del inicio de la descomposición de la sal. Otro parámetro importante caracterizado, debido a la función de almacenamiento de las sales en la tecnología solar, es la capacidad calorífica. Para el cálculo de este parámetro se realiza un análisis DSC modulado a la temperatura de almacenamiento de 390°C.

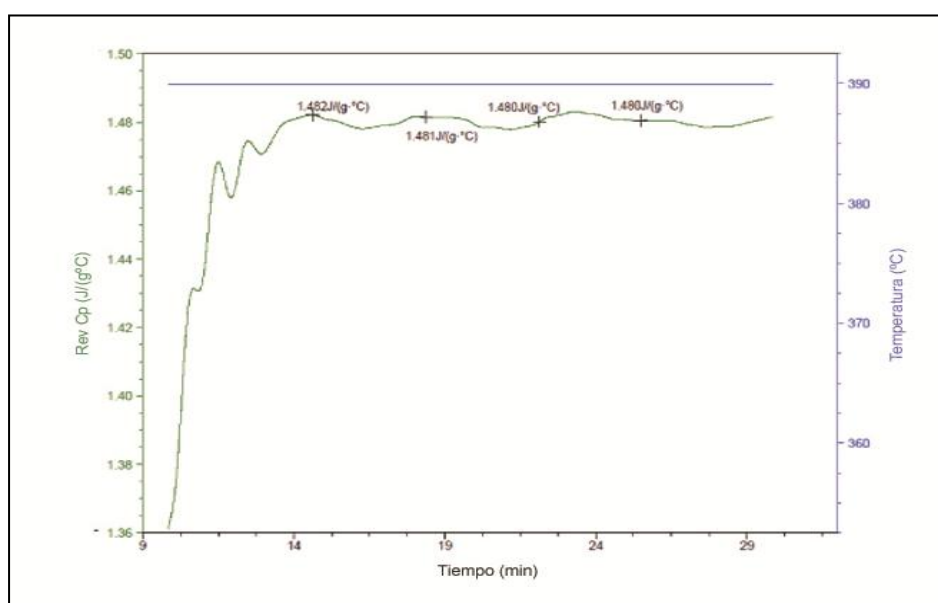


Figura 59: Capacidad calorífica mezcla binaria a 390°C obtenida mediante MDSC

El valor obtenido para este parámetro es $1,48 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$, acorde con los aportados por Kearney [213]. Al aplicarse este fluido en centrales de torre con temperatura de almacenamiento por encima de 500°C , también se ha evaluado la capacidad calorífica de la sal a esta temperatura, los resultados obtenidos se muestran en la curva de la figura 60, obteniéndose un valor de $1,498 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$.

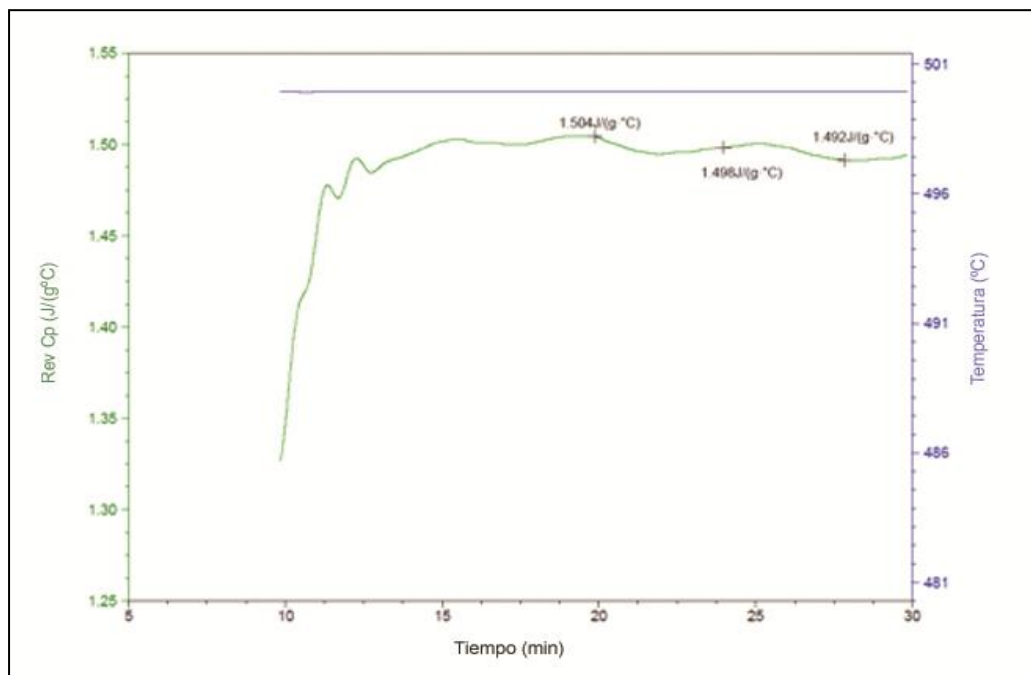


Figura 60: Capacidad calorífica mezcla binaria a 500°C obtenida mediante MDSC

No se han encontrado referencias bibliográficas respecto a la capacidad calorífica observada en la sal binaria solar, pese a que dicho parámetro presenta características fundamentales en la aplicación de dicha sal y cuyo valor va a variar a medida que cambie la composición de la sal, alterándose por tanto, el volumen de sal empleado para almacenar una cantidad de energía determinada.

Viscosidad:

La viscosidad de la sal binaria $60\%\text{NaNO}_3 + 40\%\text{KNO}_3$ no supone un problema en el funcionamiento de las actuales plantas comerciales, debido a que presenta un punto de fusión elevado, favoreciéndose a elevada temperatura la fluidez en este tipo de nitratos.

Kearney et al, apuntan una viscosidad de 3,26 cp a 350°C, mientras que los estudios realizados por R. Bradshaw [136] establecen un valor máximo a 250°C de 10 cp, disminuyéndose el mismo a la mitad (4,7 cp) a 300°C.

Conductividad eléctrica mediante EIS:

Se han realizado medidas de impedancia mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de determinar la resistencia eléctrica del electrolito líquido, que en este caso es una sal fundida. Las temperaturas de análisis en las que se han obtenido la resistencia eléctrica son 300, 390 y 500°C. En la figura 61 a) se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para los test realizados a 0, 2, 4 y 6 horas de ensayo, junto con una ampliación de los mismos (figura 61 b).

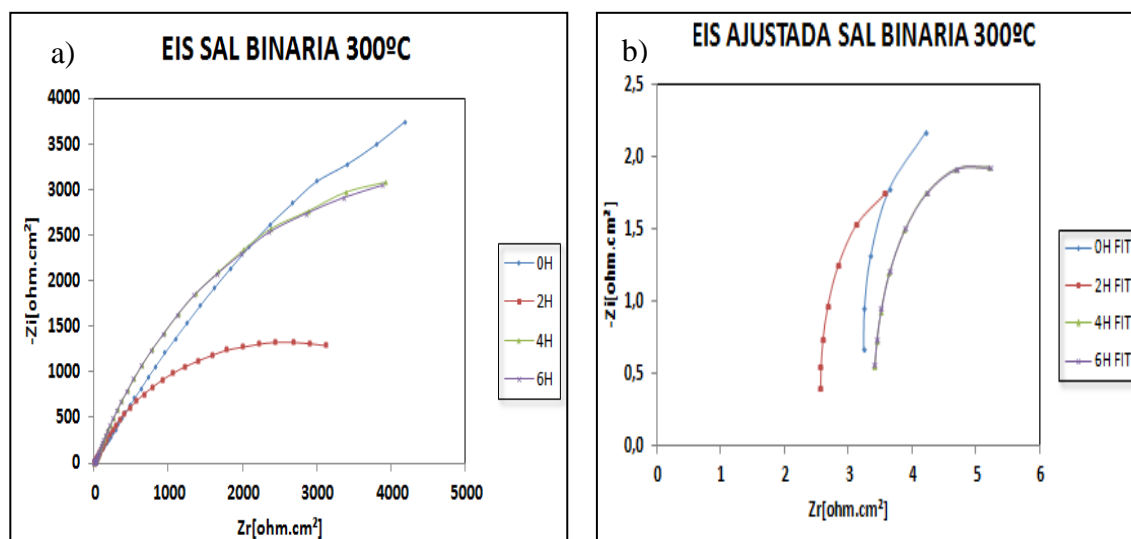


Figura 61: a) Diagramas de Nyquist obtenidos para la sal binaria a 300°C y b) ampliación

Del punto de corte de las curvas EIS con el eje de abscisas se obtiene el valor de la resistencia de la sal a ese tiempo determinado. Los resultados de la simulación del semicírculo (eje real del diagrama de Nyquist) que aparece a altas frecuencia se recogen en la tabla 4.

Tabla 4: Resistencias eléctricas obtenidas en diagrama de Nyquist de la figura 61

Tiempo (H)	RS(Ω)
0H	3,438
2H	2,644
4H	3,45
6H	3,44

Tomándose como valor medio de la resistencia eléctrica del electrolito, $3,243 \Omega$.

De este modo se han obtenido los valores de resistencia a las diferentes temperaturas de ensayo, construyéndose la gráfica de la figura 62.

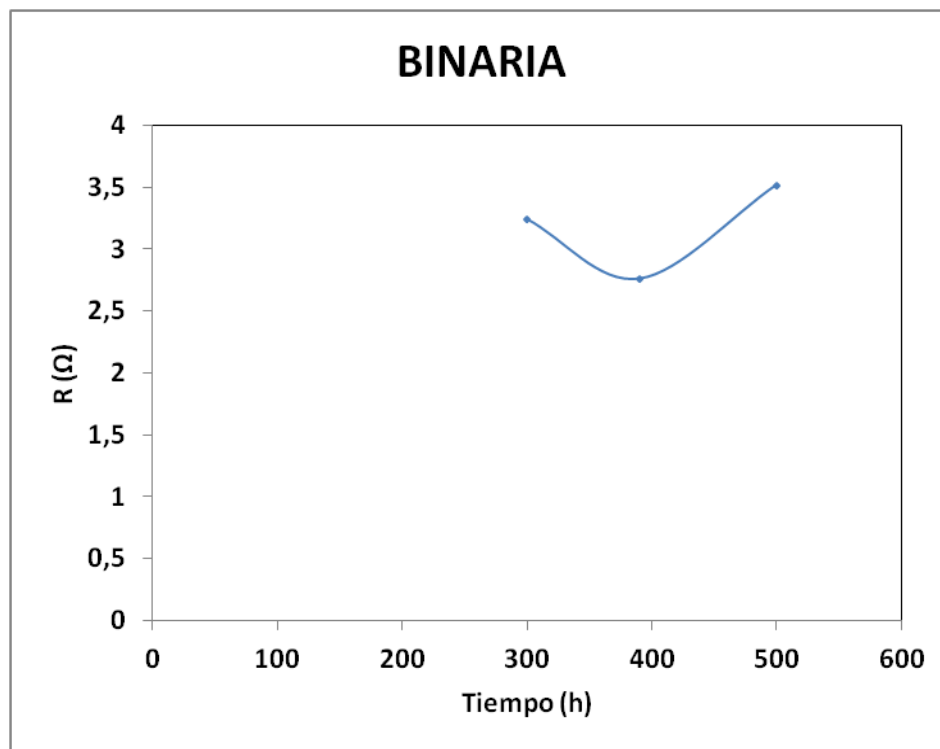


Figura 62: Resistividad del electrolito frente a la temperatura en la sal binaria $60\%NaNO_3+40\%KNO_3$

El estudio de la impedancia realizado en la sal, muestra unos valores de resistividad similares frente a la temperatura, por lo que la conductividad electrónica de la sal es independiente, o no varía sustancialmente, en función de la temperatura.

6.1.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura

El poder corrosivo de la sal binaria $60\% NaNO_3 + 40\%KNO_3$, actualmente usada como fluido almacenador de la energía calorífica, ha sido evaluado a las dos temperaturas de trabajo características de las centrales solares con colectores cilindro parabólicos ($390^\circ C$) y de receptor central de torre ($550^\circ C$) y en los materiales A1, T11 y T22.

Simulación de condiciones de almacenamiento en centrales solares con colectores cilindro parabólicos.

Los aceros testados en el medio salino a 390°C son aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas. El resultado de los ensayos termogravimétricos se muestran en la gráfica de la figura 63.

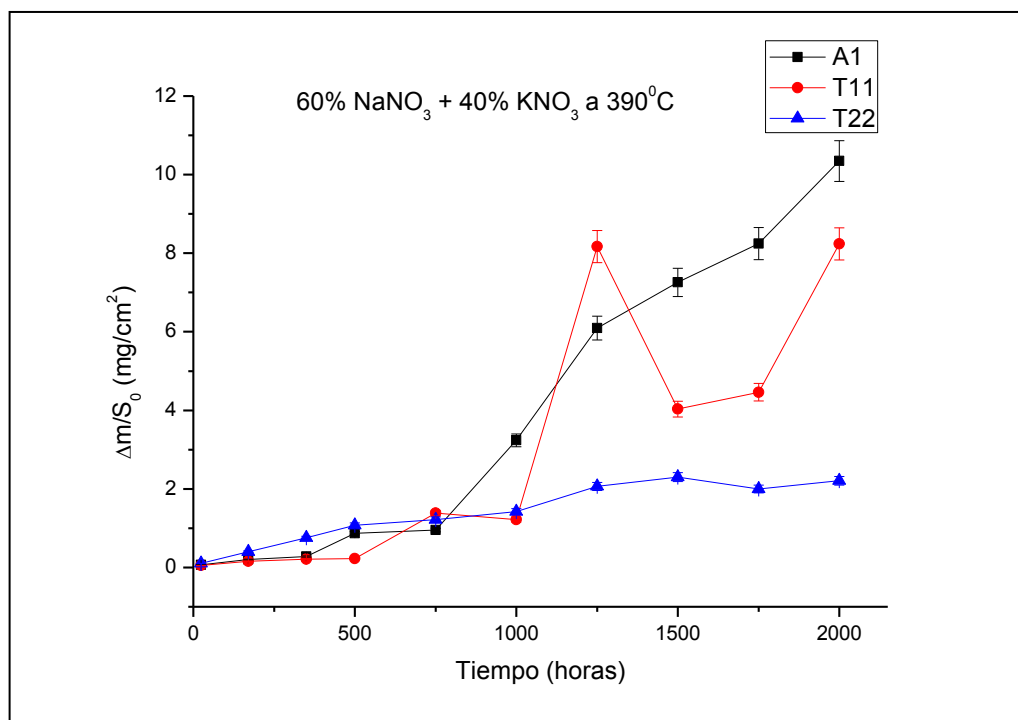


Figura 63: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal binaria a 390°C durante 2000 horas

Tanto el acero al carbono A1, como el acero con bajo contenido en cromo T11 presentan un mal comportamiento frente a la corrosión, a la vista de las ganancias de masa observadas en la figura 63, de 10 y 8 mg/cm², respectivamente. Por otro lado la ganancia de masa experimentada en el acero T22 (1,8 mg/cm²) indica un mejor comportamiento frente a la corrosión para este acero, frente al acero A1 y T11.

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que ocurren en ellos y que justifiquen las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1:

Para explicar el comportamiento del acero A1 en el medio corrosivo 60%NaNO₃ + 40%KNO₃ durante 2000 horas, se ha realizado un estudio microestructural mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), tanto de la superficie de la probeta como del corte transversal realizado en la misma. La figura 64 muestra el aspecto superficial de la muestra tras 2000 horas de exposición.

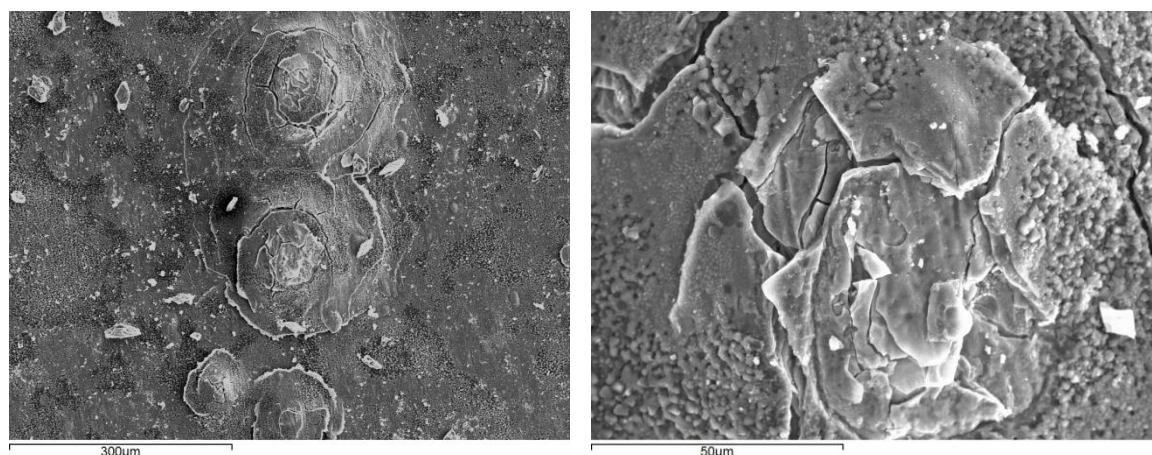


Figura 64: Estudio superficial del acero A1 en contacto con la sal binaria a 390°C.

El aspecto superficial del acero presenta un crecimiento preferencial en zonas puntuales del material (debido posiblemente a heterogeneidades del mismo), delaminándose las capas de oxido a causa de las tensiones de crecimiento de los óxidos junto a sus diferentes coeficientes de expansión térmica. El estudio transversal de la muestra, se observa en las imágenes a) y b) de la figura 65.

Análisis	O	Si	Mn	Fe
2A	18.41	0.34	0.63	80.63
2B		0.31	0.75	98.93

Análisis	O	Mn	Fe
2A	19.43	0.56	80.01
2B		0.88	99.12

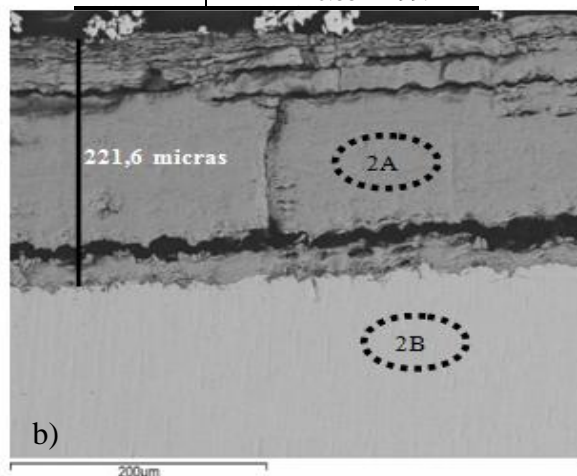
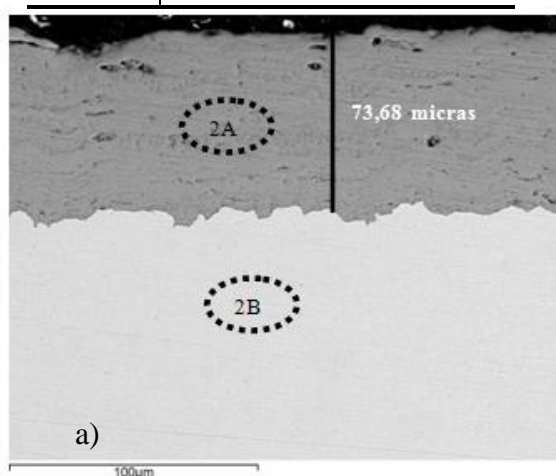


Figura 65: a) Análisis transversal probeta A1 tras 1500 horas de ensayo en mezcla binaria b) 2000 horas de ensayo.

Los análisis EDX realizados son semicuantitativos, obteniéndose una capa de óxido de hierro. En este caso no se ha detectado contenido en magnesio en este análisis, pese a detectarse en el difractograma de rayos X de la figura 66, ya que los análisis 2A se realizan en una zona central de la capa, y el magnesio se detecta en la zona más superior, al ser una impureza que proviene de la sal

El estudio metalográfico realizado en este acero presenta una ganancia de masa con cinética lineal (figura 63) determinándose un aumento de la capa de oxidación a medida que se va aumentando el tiempo de inmersión en la sal. Al término del ensayo la capa generada es menos compacta que a 1500 horas de ensayo (figura 65 a), presentando fragmentación de la capa y pérdida de la misma. La ganancia de masa experimenta continuas subidas y bajadas en la ganancia de masa gravimétrica, según se pierda la capa y se vuelva a comenzar el proceso de corrosión en el acero. Al término del ensayo se obtiene un espesor metalográfico de 221,6 micras, descartándose el empleo de este acero como material constitutivo de las conducciones por las que circula la sal binaria solar a 390°C. Una vez analizado el proceso de corrosión del material A1 en la sal binaria estudiada en este apartado, se pasó a analizar los productos de corrosión formados en la superficie de la probeta, los cuales se analizan mediante la técnica de difracción de rayos X, obteniéndose los resultados que se muestran en la figura 66.

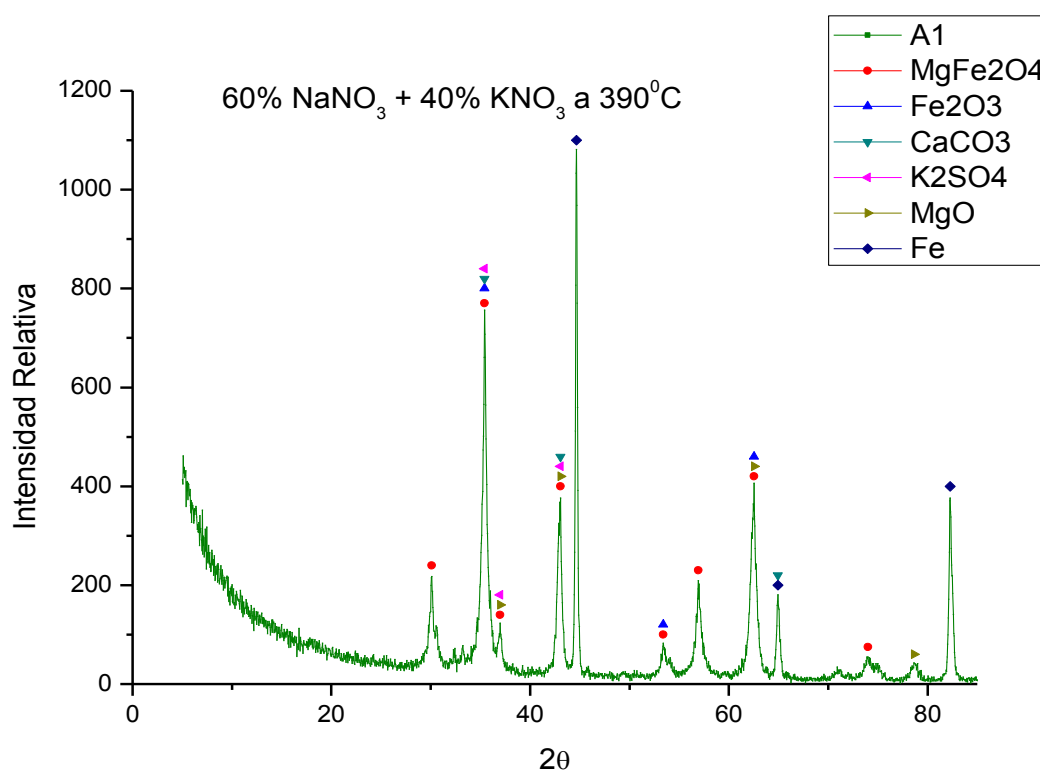


Figura 66: DRX en acero A1 tras 2000 horas de inmersión en mezcla binaria solar.

Los resultados de la figura 66 muestran a la hematita (Fe_2O_3) como principal producto de corrosión, así como MgO , el cual se genera por reacción del $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y el oxígeno del medio.

Medrano et al. [36] ya referenciaron la presencia de impurezas de nitrato de magnesio en la sal binaria 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , las cuales añaden complejidad al proceso de fusión en las sales comerciales. Estas impurezas empiezan a descomponerse por encima de 480°C por lo que en la presente tesis se estudiara su evolución.

Los compuestos de magnesio se forman en las capas de oxidación más externas, en contacto con la sal, M. Zimnol et al. [214] estudiaron la síntesis del compuesto detectado por rayos X, MgFe_2O_4 , determinando la solubilidad mutua entre MgO y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, pudiéndose formar la espinela mediante la reacción:



MgFe_2O_4 es una espinela inversa, en la cual los átomos de magnesio se encuentran al azar distribuidos en las 16 posiciones octaédricas de la molécula junto con la mitad de los átomos de hierro. La otra mitad de los átomos de hierro se encuentran en las 8 posiciones tetraédricas de la espinela.

Más concretamente, la estructura de este compuesto revela que la fracción de átomos de hierro presenta un valor $\lambda=0,45$, es decir, nueve decimas partes de los iones Mg^{2+} se encuentran en posiciones octaédricas [215].

La magnesioferrita es utilizada como pigmento en pinturas al oleo [216], presentando adicionalmente propiedades magneticas [217], las cuales hacen que sea un compuesto muy estudiado a elevada temperatura (1500°C), estableciéndose interacciones entre MgO , FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , formándose como principales compuestos la magnesioferrita (MgFe_2O_4), encontrada ampliamente en este trabajo y magnesiowustita, cuyo radio molar se establece en la fracción $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe})$.

El diagrama de fases propuesto por los autores H. Jung et al. [218] se muestra en la figura 67.

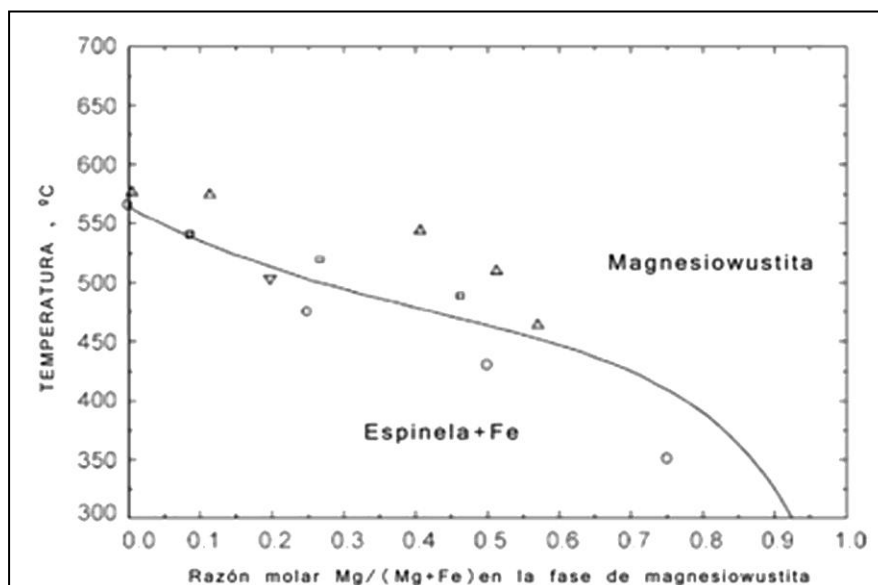


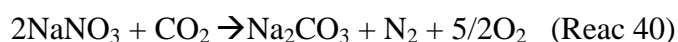
Figura 67: Diagrama de equilibrio magnesiowustita/espínela+Fe

A la vista del diagrama y teniendo en cuenta las temperaturas de trabajo de la presente investigación se va a obtener la espínela MgFe_2O_4 principalmente, no obteniéndose FeO al ser inestable por debajo de 550°C .

Actualmente la formación más aceptada en el medio de reacción estudiado para la magnesiowustita es la postulada por Zimmol et al., ampliando las bases establecidas en la formación de este compuesto por A. Perez [219], detectando dicho compuesto mediante implantación iónica de hierro en MgO .

Otros compuestos detectados mediante rayos X (figura 66) y que van a aparecer a lo largo de los resultados experimentales en la presente investigación, son las especies de carbonatos formadas con las impurezas presentes en la sal.

C.M. Kramer et al [95], estudiaron la formación de carbonatos en este medio por interacción de los nitratos con el CO_2 atmosférico, a través de las siguientes reacciones:



Del mismo modo los iones CO_3^{2-} formados en la sal pueden interaccionar con el calcio o el magnesio presentes en las sales ensayadas, así como los iones constitutivos de estas.

Junto a estos productos insolubles en la sal, podemos encontrar especies de sulfatos, los cuales, como en el caso anterior pueden impedir la correcta fluidez de la sal a través de las conducciones de la planta solar. Al igual que para los carbonatos, los aniones SO_4^{2-} presentes en la sal, interaccionan con los iones de la sal ó con las impurezas del calcio y magnesio comunes en estos nitratos alcalinos. En este caso, la especie detectada mediante rayos X se forma mediante la reacción 42.



El contenido en sulfatos ha sido cuantificado analíticamente tanto al inicio como al término del ensayo, al ser un parámetro procedente de la sal y que puede provocar graves daños en los sistemas de bombeo a lo largo del tiempo de ensayo. Una vez analizados los productos de corrosión formados en el material A1, tras el proceso de corrosión, se analizó la sal residual en la que estuvo inmerso el material. Los resultados se muestran en el difractograma de la figura 68

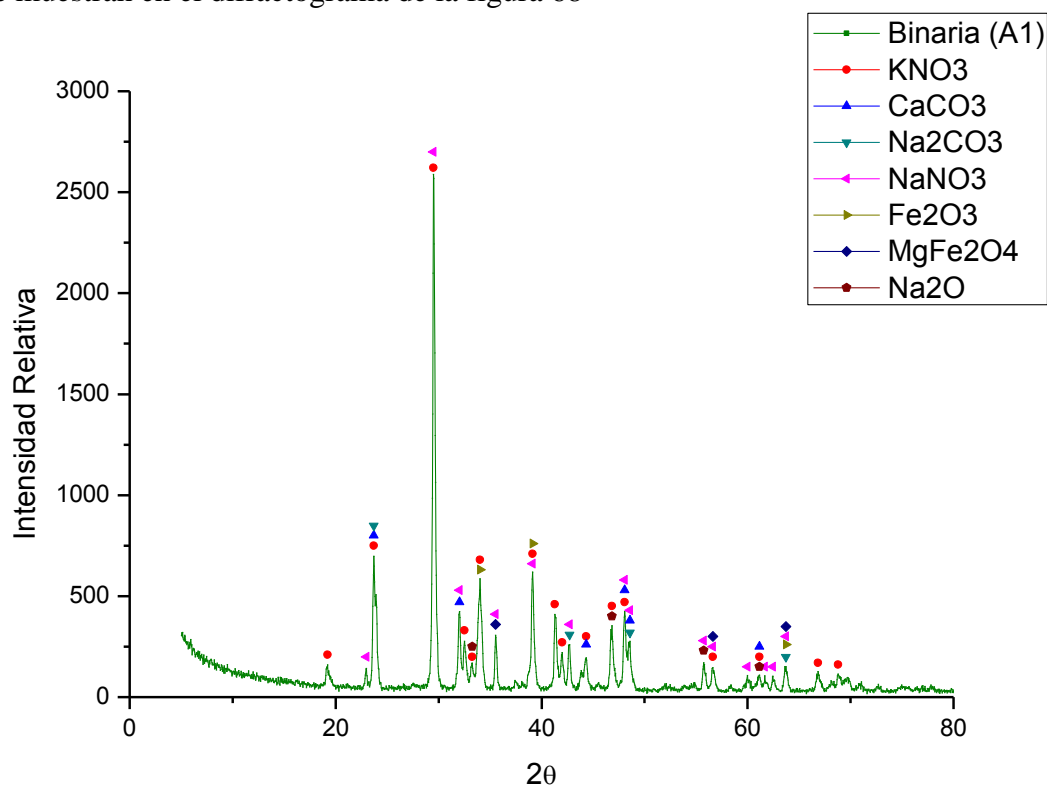


Figura 68: Estudio de rayos X en la sal binaria en contacto con el acero A1 al término del ensayo.

Como se observa en el análisis transversal de la figura 65 b) al término del ensayo, la capa formada es frágil y no presenta carácter protector, confirmándose tal efecto en los compuestos detectados en el difractograma (figura 68) realizado en la sal y desprendidos del material base, como hematita y magnesioferrita. También son detectados carbonatos de sodio y calcio, así como la especie Na_2O , la cual es la responsable de la señal obtenida en la curva TGA a 400°C y que favorece la estabilidad térmica de la sal.

Acero T11:

El estudio gravimétrico mostrado en la figura 63 muestra una ganancia de masa con subidas y bajadas debidas a las pérdidas de material a lo largo del ensayo por disolución de especies en la sal, alcanzándose una ganancia de masa final en torno a 8 mg/cm^2 . El aspecto superficial de la muestra T11 en contacto con la mezcla binaria $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$ durante 2000 horas, aparece reflejado en la figura 69.

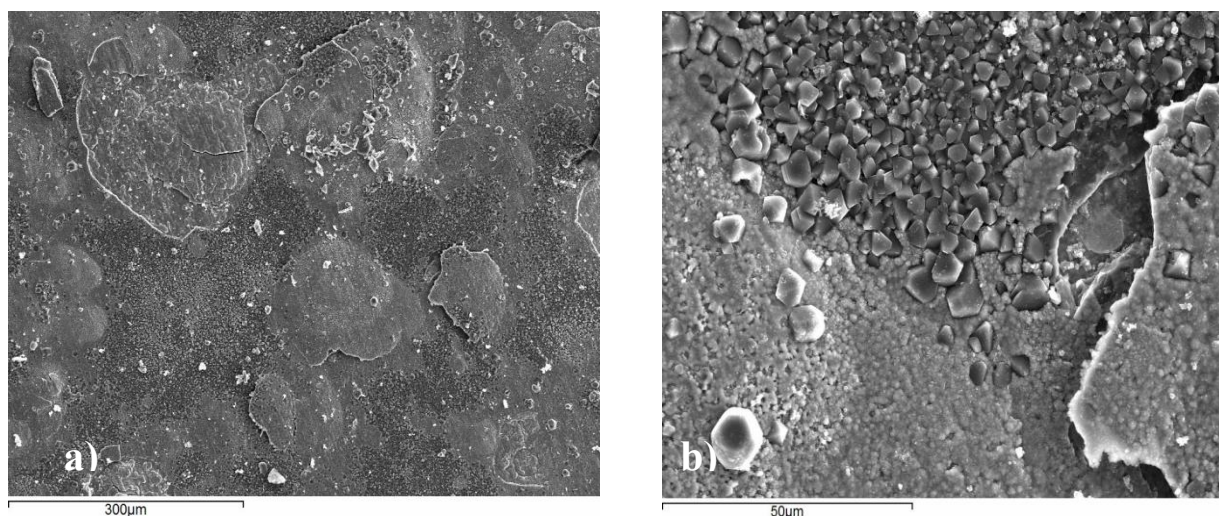


Figura 69: Estudio superficial probeta T11 a) inmerso en sal binaria durante 2000 horas a 390°C y b) ampliación.

En la figura 66 a), se observa una visión general del aspecto superficial de la muestra en el que se muestran zonas en las que la capa de óxido generada se ha desprendido debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de los óxidos generados, creando tensiones en el crecimiento de los mismos y obteniéndose el desprendimiento puntual de la capa. La figura 69 b), muestra en detalle las zonas con crecimiento de óxidos con diferente morfología en una zona donde se ha producido un desprendimiento.

Superficialmente se observa una capa homogénea de óxido, en la cual se congregan diferentes tipos de partículas, unas más romboédricas con mayor contenido en magnesio (análisis 3A) junto con otros crecimientos con detección de contenido en calcio (análisis 3B). Este comportamiento se comprueba en el análisis EDX realizado en el aspecto superficial de la figura 70.

Análisis	O	Mg	Ca	Fe
3A	31.80	66.02		2.18
3B	25.75	8.84	1.50	63.91

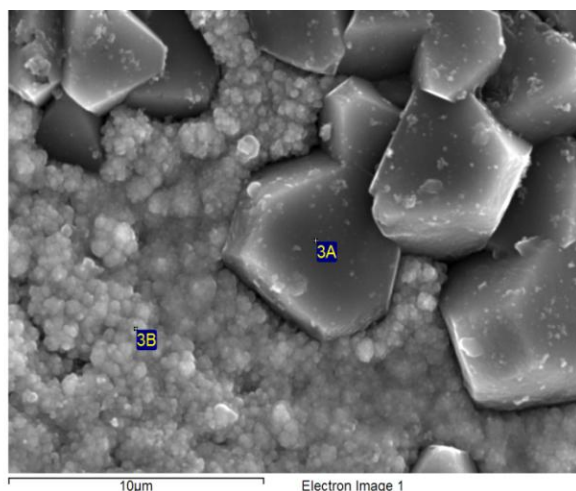


Figura 70: Detalle crecimiento partículas en T11

El estudio transversal, al término del ensayo, de dicha muestra se observa en la figura 71.

Análisis	O	Na	Si	K	Ca	Mn	Fe
2A	3.59	2.14	0.43	3.96	0.66	0.67	88.55
2B	19.57		0.25	0.27		0.61	79.29
2C			0.41			0.66	98.93

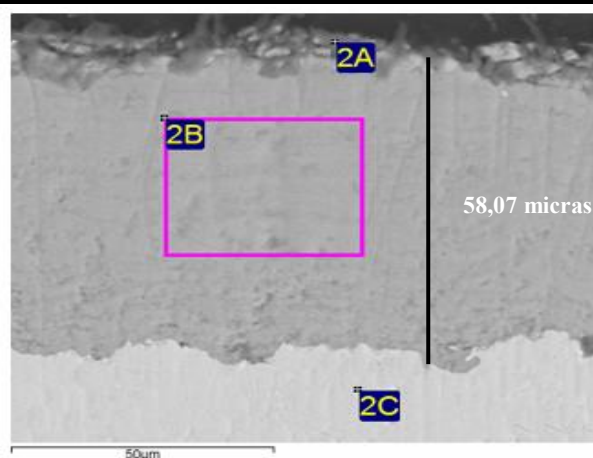


Figura 71: Análisis transversal probeta T11 tras 2000 horas de exposición en mezcla binaria a 390°C

El espesor de la capa se ve reducido con respecto al acero al carbono A1, observándose una capa compacta con contenido de oxígeno y hierro (análisis 2B), principalmente. En la parte superior de la probeta se detecta contenido en sodio y potasio (análisis 2A), el cual no ha sido detectado anteriormente por lo que en este caso puede ser debido a algún resto de la sal, el cual no se ha eliminado de forma adecuada.

Una vez caracterizada y analizada la probeta del acero T11, mediante SEM-EDX, se elucidaron los productos de corrosión formados mediante difracción de rayos X. Los resultados se muestran en la figura 72.

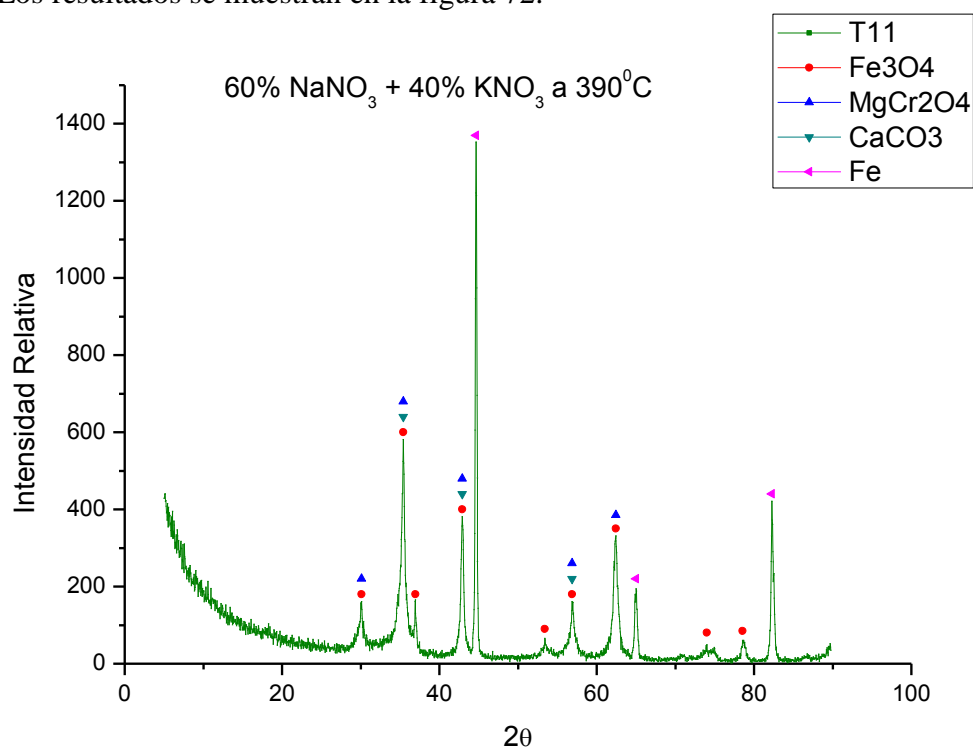


Figura 72: DRX realizado en acero T11 al término del ensayo a 390°C en la sal binaria

El principal producto de corrosión obtenido es magnetita (Fe₃O₄), detectándose carbonato de calcio, como producto insoluble en la sal, el cual es el responsable del calcio obtenido en el análisis EDX que se observa en la parte superior de la imagen transversal obtenida en la figura 68.

El análisis de rayos X también detecta la espinela protectora MgCr₂O₄, la cual dota al material T11 de un mejor comportamiento frente a la corrosión que el presentado por el acero al carbono A1, pese a tener únicamente un 1,15% de cromo.

Los productos detectados en la sal residual en la cual estuvo inmerso el acero T11 son los mostrados en el difractograma de la figura 73.

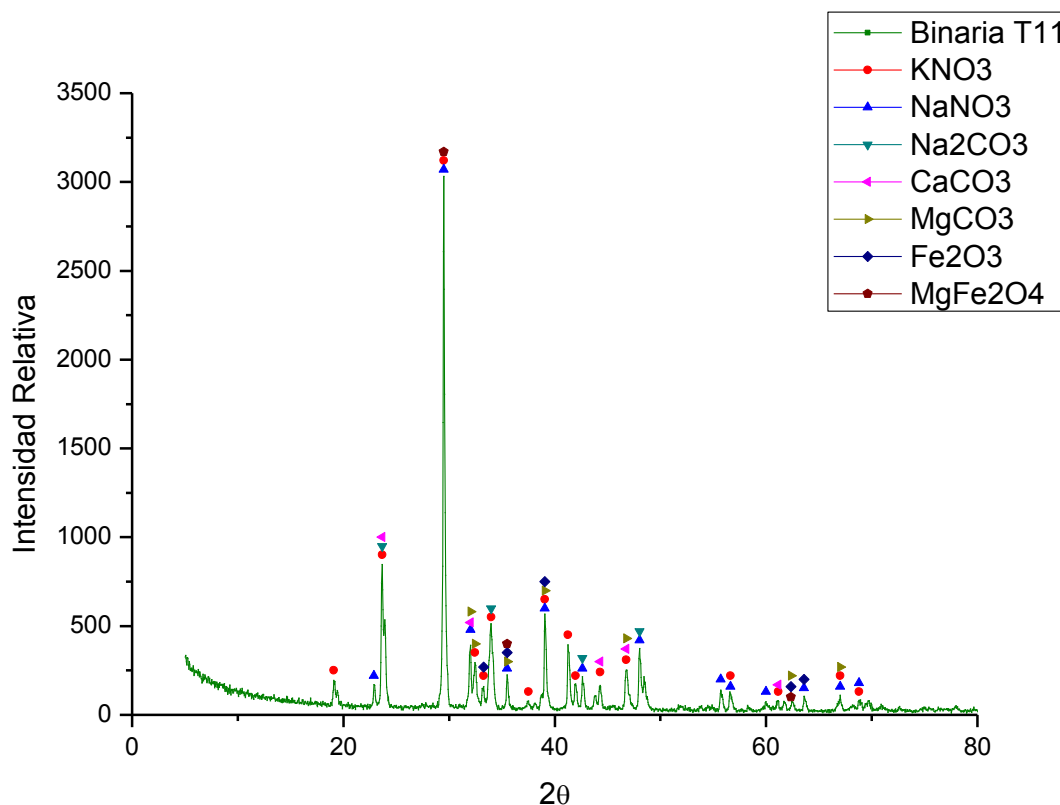


Figura 73: DRX realizado en sal en contacto con acero T11 al término del ensayo a 390°C en la sal binaria

Los resultados de la figura 73 muestran la presencia de carbonatos de sodio, calcio y magnesio como productos insolubles en la sal. Junto con estos compuestos se obtienen productos de corrosión del material desprendidos en la sal, como son hematita y magnesioferrita. Estos óxidos se generan a partir de Fe_3O_4 , mediante la reacción 43.



La magnesioferrita es generada por la reacción entre la hematita y el óxido de magnesio presente en estas sales de nitrato.

El estudio de rayos x en la muestra (figura 72) solo detectó magnetita como producto de corrosión al ser estos compuestos Fe_2O_3 y MgFe_2O_4 de naturaleza más frágil y ser desprendidos a la sal.

Acero T22:

El acero T22 muestra el mejor comportamiento frente a la corrosión a la vista de la curva gravimétrica mostrada en la figura 63, obteniéndose una ganancia de masa en torno a $2,2 \text{ mg/cm}^2$.

El aspecto superficial de la muestra T22 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria, aparece reflejado en la figura 74, y en él se observa el crecimiento de una capa generalizada de óxidos, la cual presenta cierta porosidad, pudiendo acceder a través de ella la sal, atacando el material base.

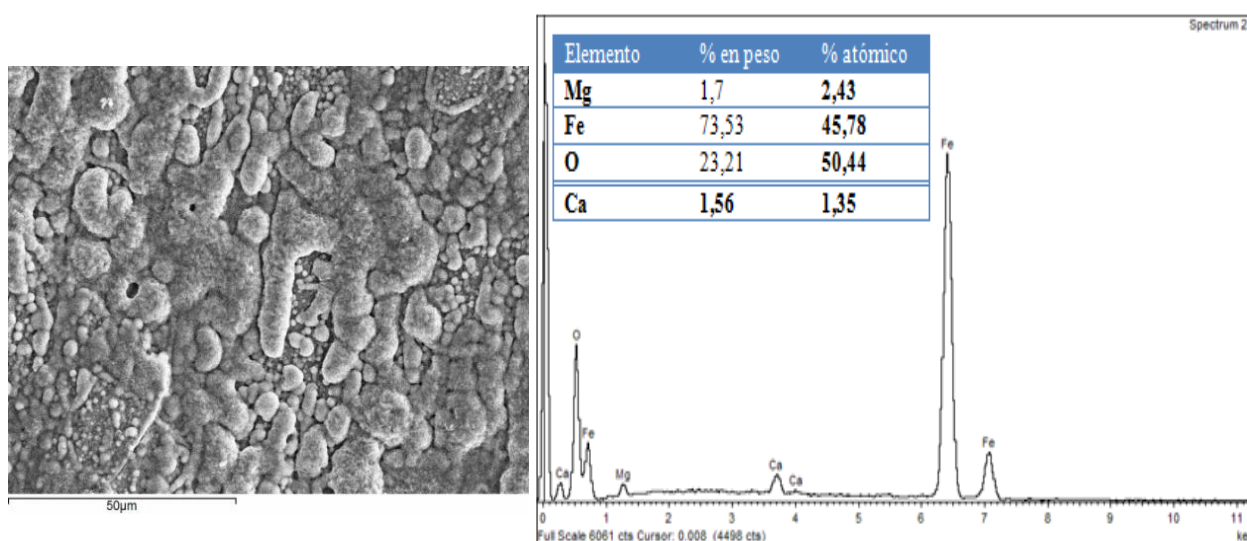


Figura 74: Aspecto superficial acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla binaria con análisis EDX.

El análisis EDX realizado, en la superficie de la probeta, detecta la presencia de oxígeno y hierro, principalmente, junto con pequeñas cantidades de calcio y magnesio procedentes de la sal. El estudio transversal de la muestra tras 2000 horas de inmersión isoterma se observa en la figura 75.

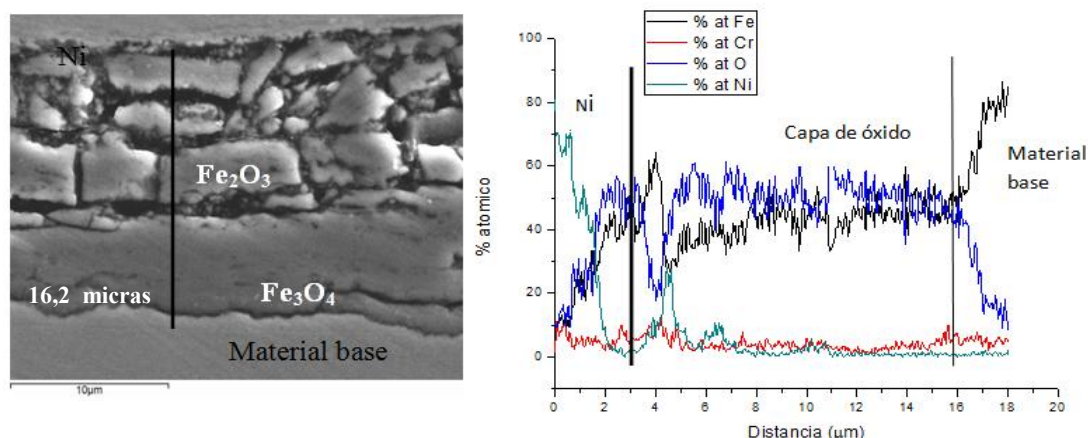


Figura 75: Aspecto transversal del acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla binaria con análisis EDX en línea.

El análisis EDX en línea de la figura 75, refleja en la parte más cercana al níquel (en este caso se realizó un recubrimiento mediante electroless de níquel para intentar proteger el óxido generado en el proceso de corrosión, método que se desestimó en el análisis del resto de estudios metalográficos al interaccionar éste entre las capas generadas en la etapa de oxidación), una zona menos compacta intercambiándose porcentajes de hierro bajos con otros más altos ya que existe un óxido menos adherente en esta zona (Fe_2O_3).

En la parte más próxima al material base existe una capa de óxido más compacta de magnetita.

Una vez analizados el aspecto superficial y el corte transversal de la probeta T22, se estudian los productos de corrosión obtenidos mediante difracción de rayos X (figura 76).

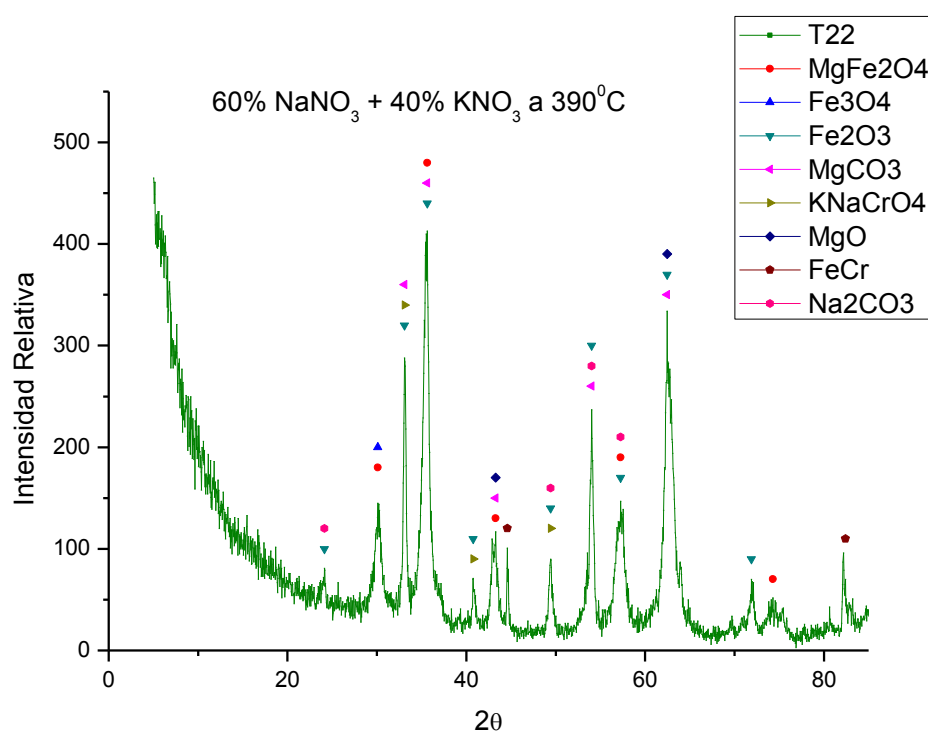


Figura 76: DRX realizado en acero T22 en contacto con sal binaria a 390°C al término del ensayo

El difractograma detecta la presencia de un óxido mixto de cromo (K,Na CrO_4) el cual confiere al material cierto carácter protector, y tal y como se intuía en el análisis en línea (figura 75) éste se encuentra en la parte más próxima al material base.

Junto a este compuesto se han detectado especies de carbonatos insolubles en la sal y que se adhieren a la parte más superficial de la capa de oxidación, así como los principales productos de corrosión, magnetita Fe_3O_4 , hematita (Fe_2O_3), la cual reacciona con MgO (también detectado) para dar magnesioferrita, MgFe_2O_4 .

El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal en la que estaba contenido el acero T22 durante las 2000 horas en las que se extiende el ensayo se muestra en la figura 77.

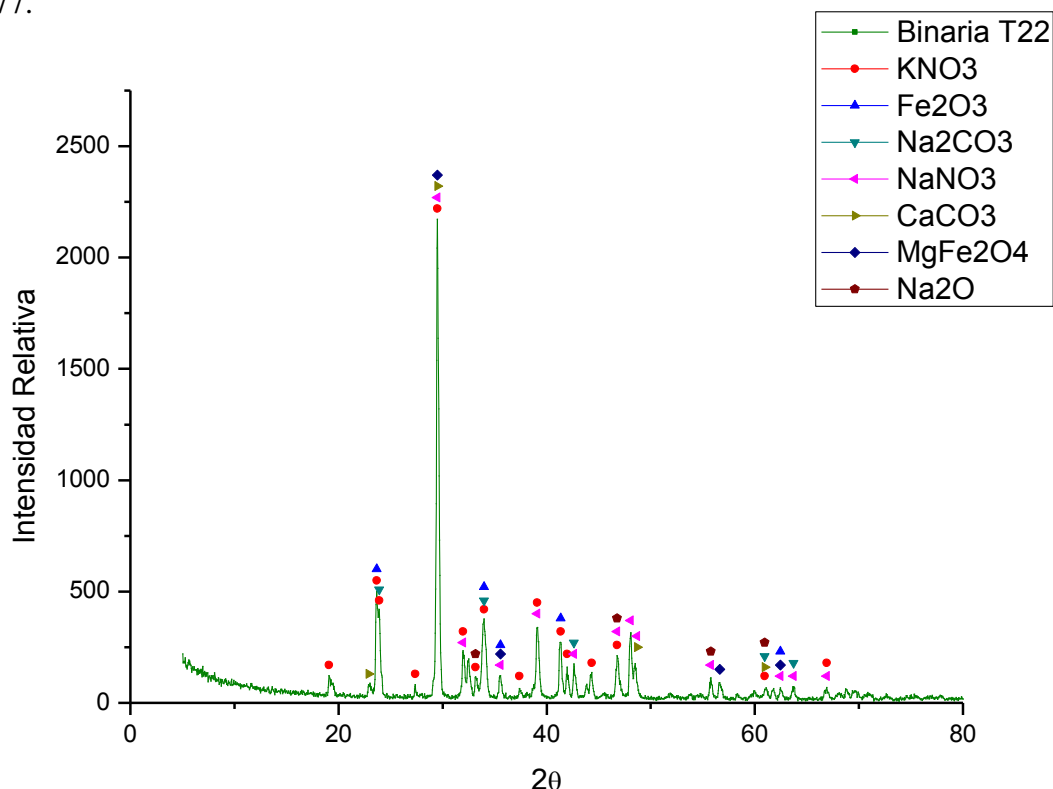


Figura 77: DRX realizado a la sal binaria tras 2000 horas de ensayo

Junto con la presencia de carbonatos de sodio y potasio, se ha detectado en la sal en contacto con el acero T22, MgFe_2O_4 , por lo que algo de la capa de oxidación se desprende en la sal. Junto con estos productos se detecta Na_2O , óxido característico en la química de estos nitratos y el cual se ha comprobado que mejora la estabilidad térmica de la sal.

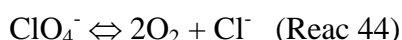
Como se ha comentado en el procedimiento experimental, se va a realizar un análisis de los parámetros de interés de la sal antes y después del ensayo de corrosión. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5: Análisis químicos realizados en la sal al término del ensayo

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl ⁻ (%)	0,2868	0,35	0,35	0,34
SO ₄ ²⁻ (μg/g)	1044,6	1444	1446	1800
Ca (μg/g)	49,04	71	45	26,3
Cr (μg/g)	<1	<1	<1	<1
Fe (μg/g)	<1	2,6	2,9	<1
Mg (μg/g)	455,2	422	425	169
Humedad (%)	0,0776	0,67	0,48	0,12
NO ₂ ⁻ (μg/g)	16,6	1220	1151	1530

El cloro es un agente potenciador del proceso de corrosión, existiendo diversos estudios que ponen de manifiesto dicho comportamiento [220-225].

Cabe destacar en el estudio de este parámetro que el contenido en cloro, en las sales comerciales que se emplean como medio corrosivo, están en forma de percloratos ClO₄⁻, y cuando se trabaja a elevada temperatura, el ion perclorato se disocia en oxígeno y cloruro, mediante la reacción:



La presencia conjunta de oxígeno y cloro, acelera el proceso de corrosión en la sal.

Los resultados observados en la tabla 5 muestran un contenido algo mayor en cloro respecto al contenido inicial, aunque este aumento no parece ser un factor determinante en el proceso de corrosión del acero.

Los valores detectados de calcio, cromo y porcentaje de humedad son muy similares a los iniciales, destacándose la disminución del contenido en magnesio de la sal, debido a su incorporación como producto de corrosión (magnesioferrita generalmente) en el acero ensayado, como se ha observado tanto en los rayos X realizados tanto en el acero como en la sal residual donde se ha llevado a cabo el estudio. La única diferencia significativa en los resultados reflejados en la tabla 5, es la detección de contenido en hierro en la sal, al término del ensayo en los aceros A1 y T11, al mostrar estos un comportamiento más severo frente a la corrosión en este medio.

El aumento en el contenido en nitritos determina la existencia de reacciones de reducción de nitratos en la sal, desprendiéndose NO_x y disminuyéndose el volumen de la sal en el crisol donde se realizaba el ensayo isoterma, pese a ello no ha sido necesaria la adición de más sal durante las 2000 horas de ensayo.

Simulación de condiciones de almacenamiento en centrales solares con receptor central de torre (550°C).

Los aceros ensayados a la temperatura de 550°C son los aceros inoxidable AISI 304, 430, OC-4 y 316. La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros, durante 2000 horas de inmersión a 550°C, se muestra en la figura 78.

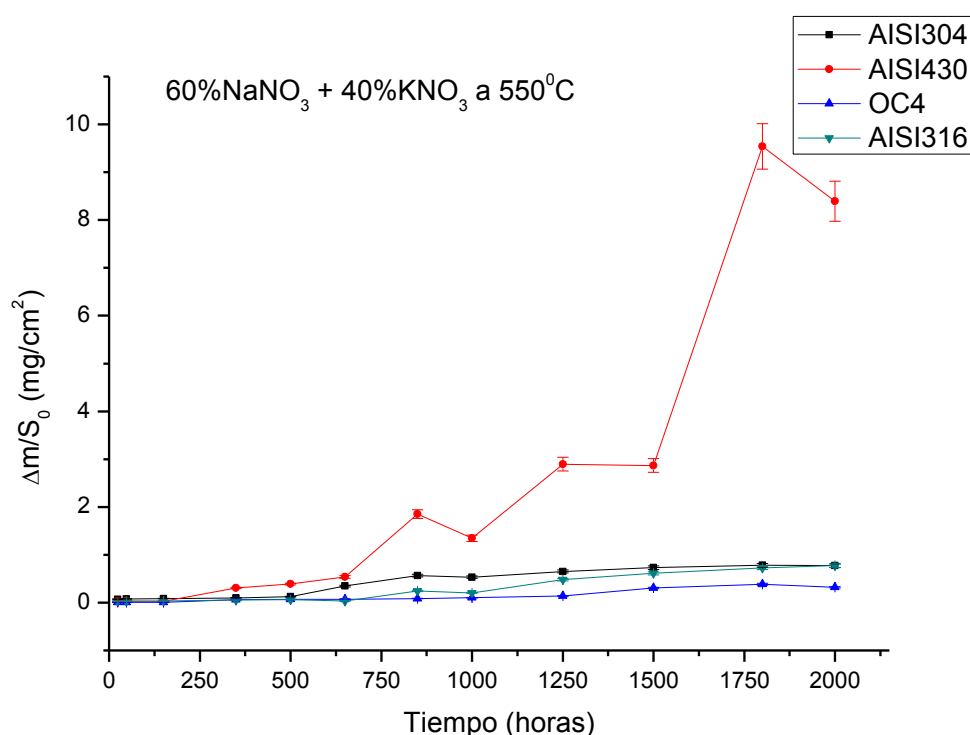


Figura 78: Curva gravimétrica de aceros inoxidables inmersos en sal binaria a 550°C

El acero inoxidable ferrítico AISI 430 es el que experimenta mayor ganancia de masa de los cuatro aceros inoxidables ensayados, situándose en torno a 9 mg/cm².

En la figura 79 se realiza una comparación de la ganancia de masa gravimétrica en los aceros austeníticos, los cuales no han superado la ganancia de 1 mg/cm².

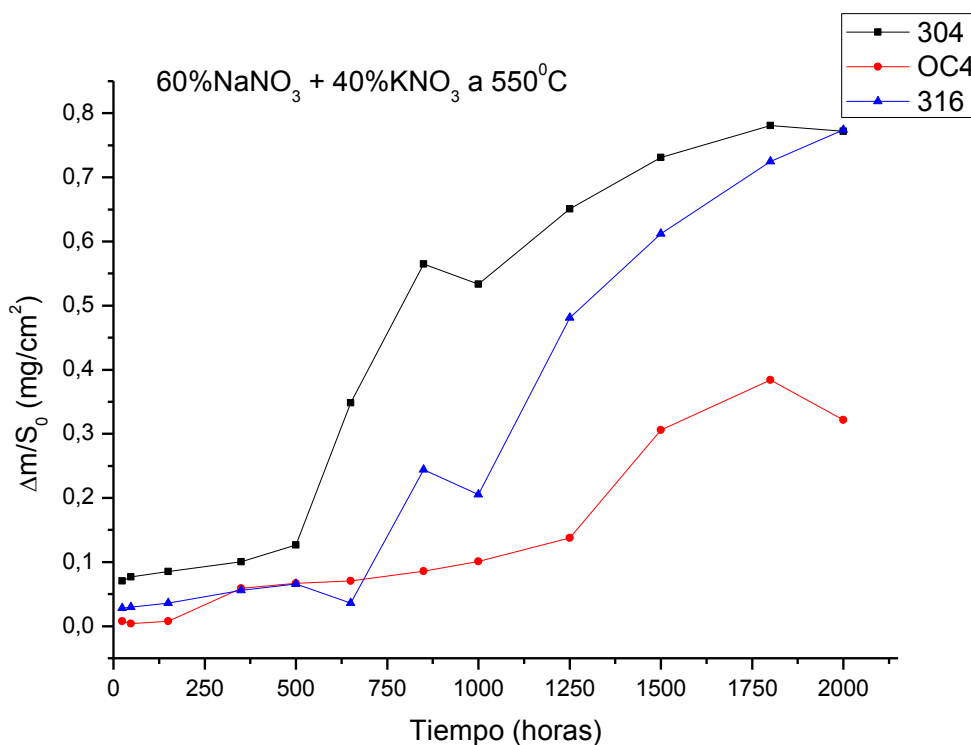
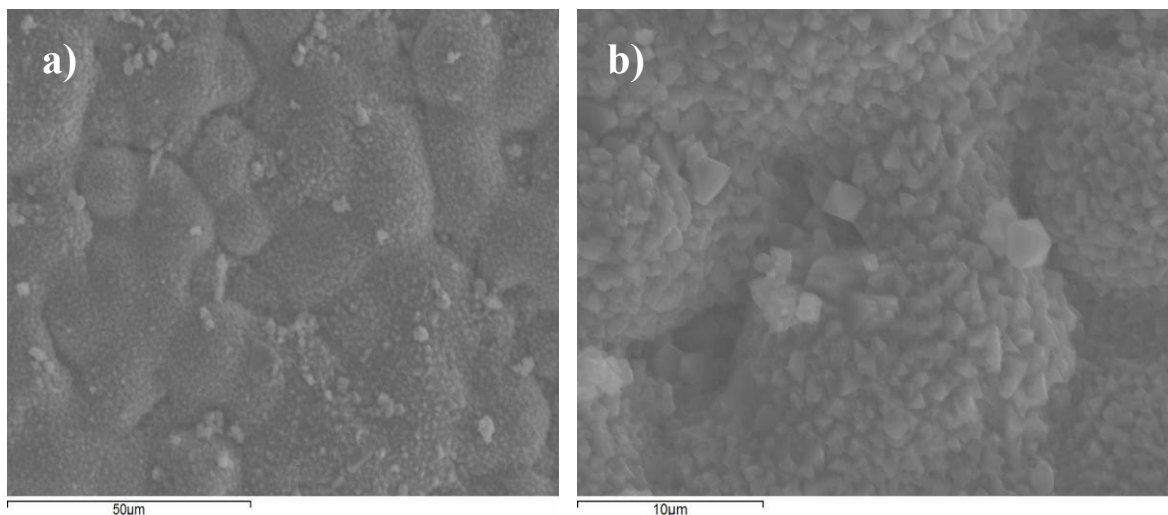


Figura 79: Curva gravimétrica obtenida para los aceros inoxidable austeníticos en contacto con sal binaria a 550°C

Los aceros austeníticos 304 y 316 presentan un comportamiento similar, situándose por debajo la ganancia de masa del acero experimental OC-4 (0,3 mg/cm²). A continuación se va a realizar un estudio metalográfico de los aceros inmersos en la sal binaria a 550°C durante 2000 horas.

Acero Inoxidable austenítico 304:

El aspecto superficial de la muestra AISI 304 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria, aparece reflejado en la figura 80.



c)

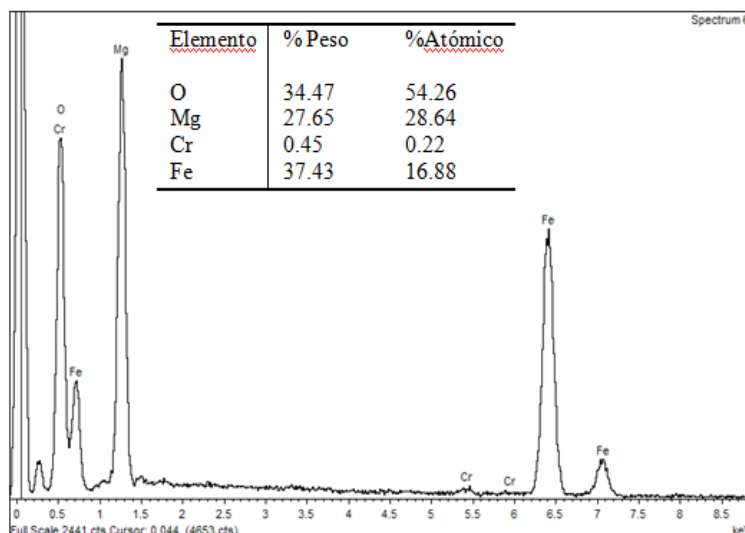


Figura 80: a) b) Estudio superficial acero 304 al término del ensayo c) análisis EDX

En la parte más superficial del acero se detecta una capa homogénea de óxido con alto contenido en magnesio. Cabe destacar que el análisis EDX detecta contenido en cromo, estando éste presente en las capas más interiores. El crecimiento cristalino observado en las imágenes a y b) de la figura 80, es característico de las espinelas, y en base a los componentes detectados, éste podría ser MgFe_2O_4 , lo cual se confirmará en el análisis mediante rayos X. El estudio transversal de la muestra se observa en la figura 81.

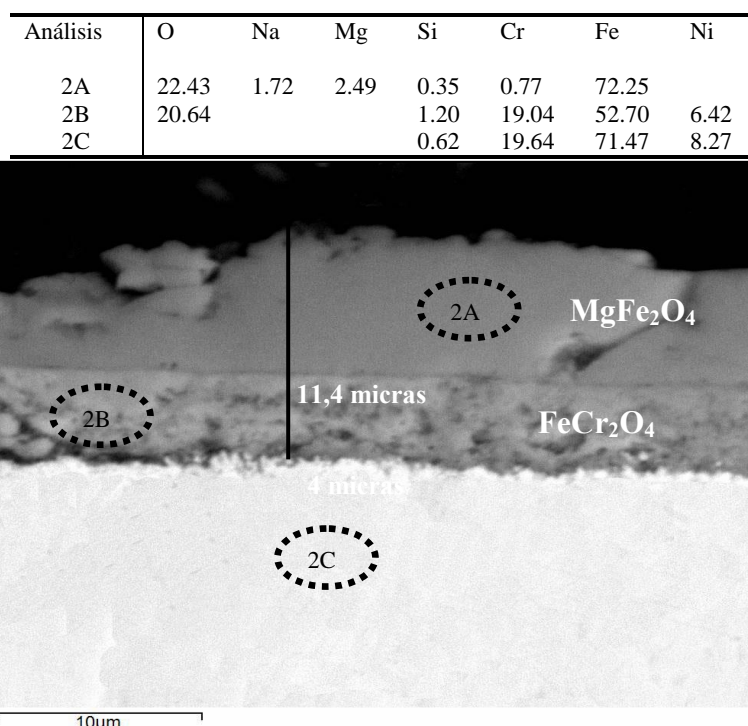


Figura 81: Análisis transversal acero 304 tras 2000 horas de ensayo isoterma

El análisis EDX realizado revela alto contenido en cromo (análisis 2B) en la capa más cercana al material base, debido a la formación de una capa protectora FeCr_2O_4 de 4 micras de espesor, así como una capa más externa de magnesioferrita (análisis 2C). El espesor total de la capa detectada es de 11,4 micras.

El análisis mediante difracción de rayos X (figura 82) confirma los elementos intuidos en el análisis EDX realizado en el SEM, junto con la detección de un carbonato de sodio insoluble en la sal.

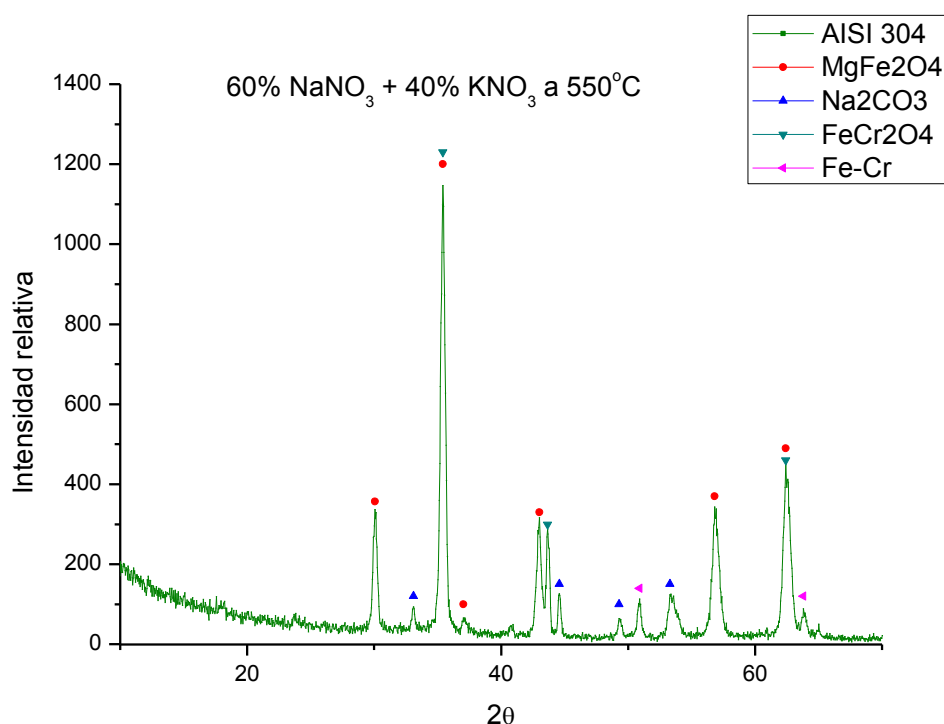


Figura 82: DRX realizado en acero 304 al término del ensayo

Por último y para finalizar con la caracterización del ensayo de corrosión del acero AISI 304 en la sal binaria 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , se analizó la sal sobrante de dicho ensayo mediante difracción de rayos X. Los resultados obtenidos se muestran en el espectro de la figura 83.

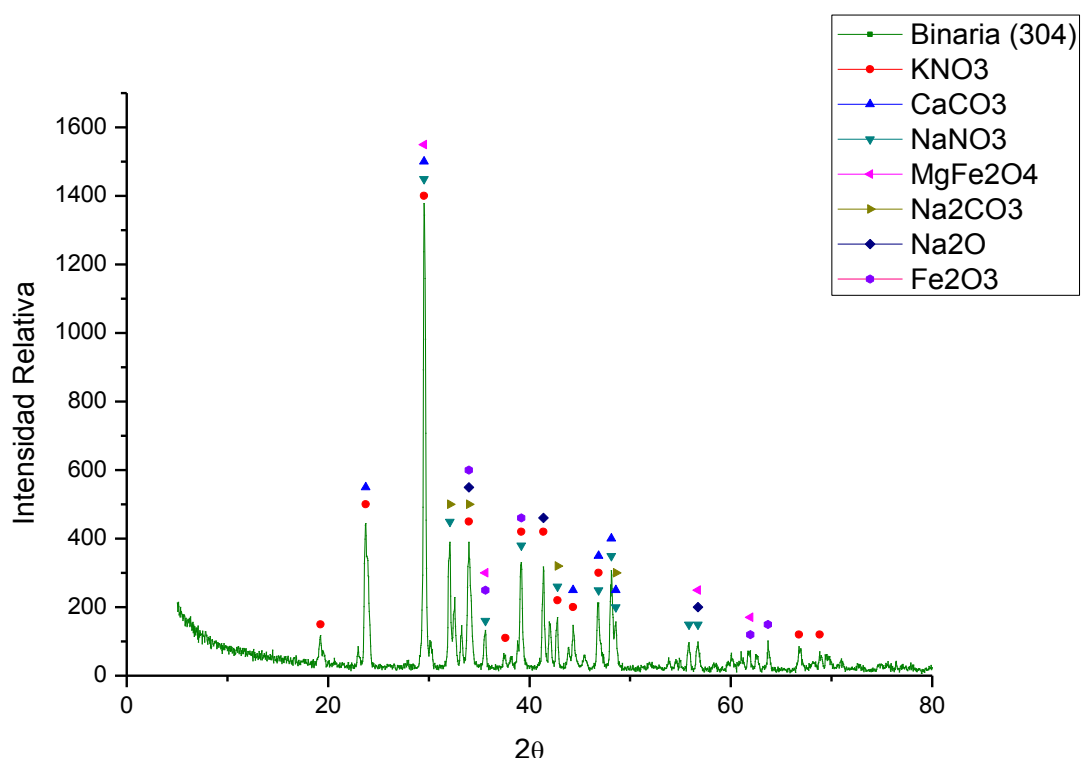


Figura 83: DRX realizado en la sal en contacto con el acero 304 al término del ensayo

Pese al buen comportamiento frente a la corrosión presentada por el acero se detecta en la sal contenido en hematita y magnesioferrita desprendidos del material junto con carbonatos insolubles en ésta.

Acero Inoxidable ferrítico 430:

De acuerdo con la figura 78, el acero inoxidable ferrítico es el que peor comportamiento presenta frente a la corrosión en la sal binaria a 550°C, con una ganancia de masa gravimétrica en torno a 9 mg/cm². El aspecto superficial de la muestra AISI 430 tras 1500 horas de exposición en la mezcla binaria, aparece reflejado en la figura 84.

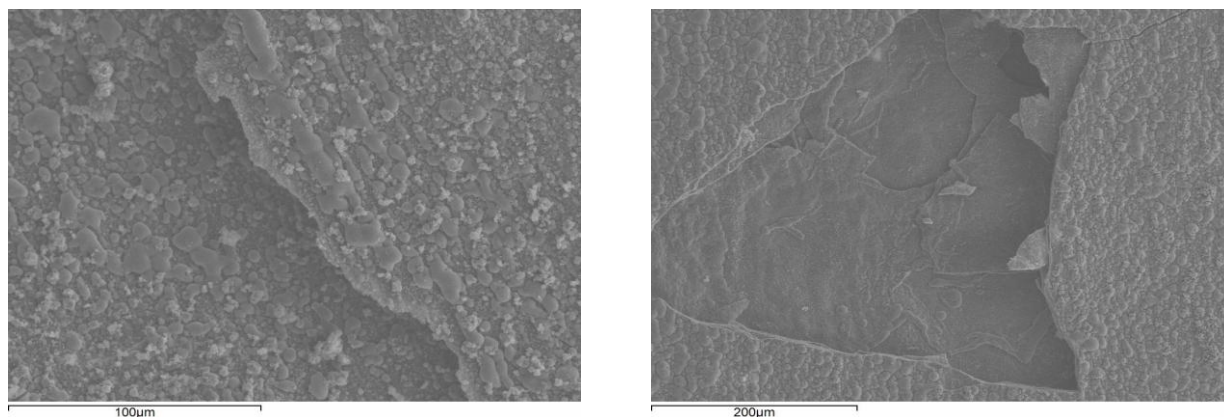


Figura 84: Estudio superficial acero 430 tras 1500 horas de exposición en sal binaria a 550°C

La capa de oxidación presenta tensiones de crecimiento debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica en el crecimiento de óxidos, este efecto provoca el desprendimiento de las capas de oxidación generadas. El aspecto superficial de la muestra al término del ensayo (2000 horas) presenta el aspecto observado en la figura 85.

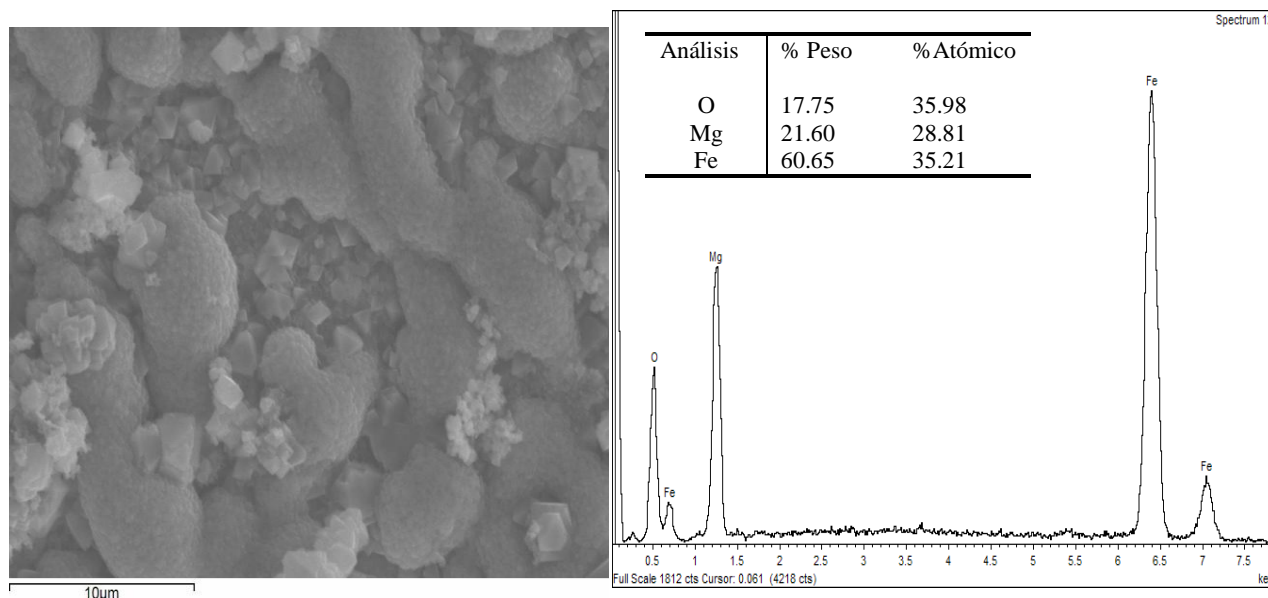


Fig 85: Estudio superficial acero 430 tras 2000 horas de exposición en sal binaria a 550°C

Superficialmente, el compuesto detectado principalmente es MgFe_2O_4 .

El estudio transversal de la muestra se observa en la figura 86.

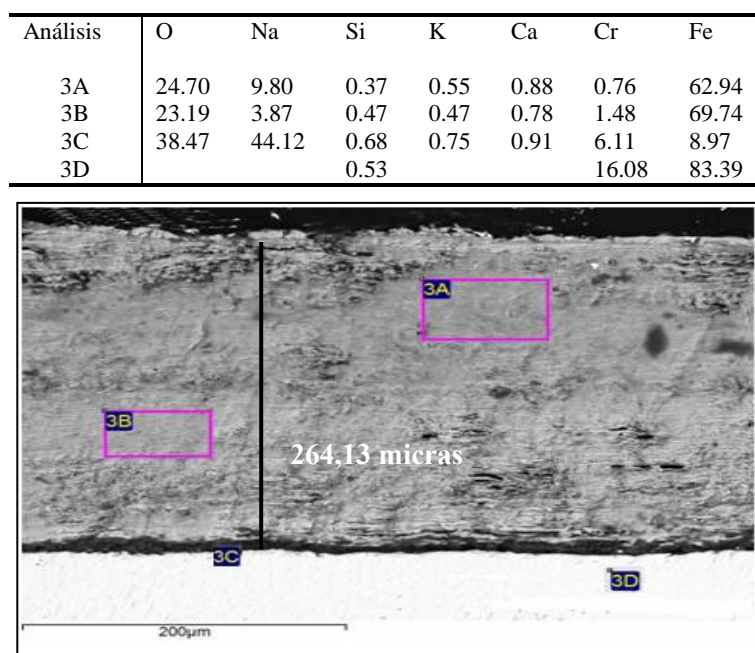


Figura 86: Estudio transversal acero 430 al término del ensayo

Pese al espesor detectado en el acero (264,13 micras), la capa es muy compacta, presentando mayor contenido en cromo en la capa fina generada en la zona más próxima al material base (análisis 3C). El resto de análisis realizados en la capa (3A y 3B) corresponden mayoritariamente a óxido de hierro, estando presente alguna impureza de la sal como sodio, potasio y calcio.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 87.

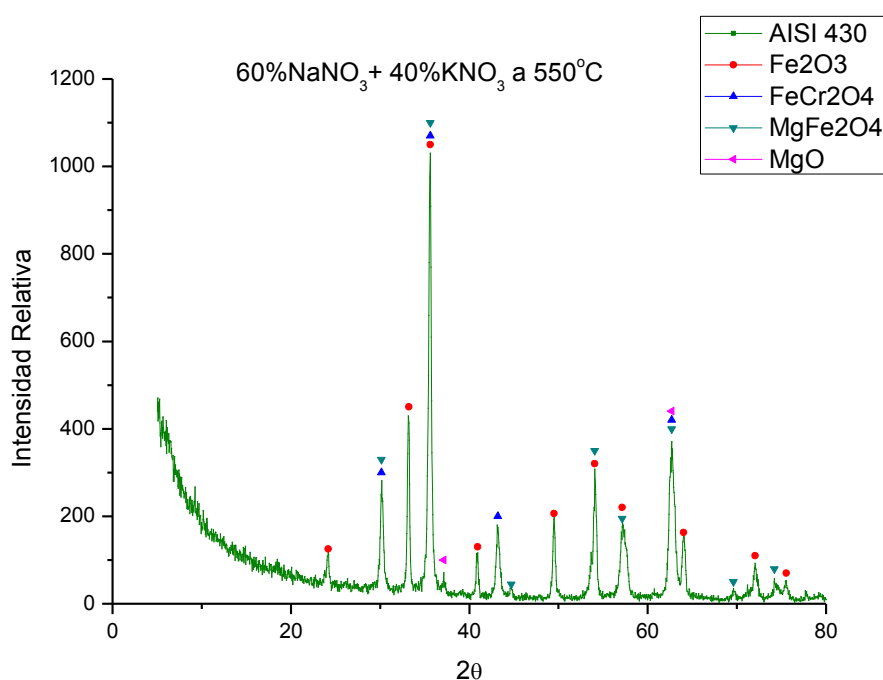


Figura 87: DRX correspondiente al acero 430 tras 2000 horas de ensayo isoterma

El espectro de la figura 87 muestra que aunque se detecta la espinela protectora de cromo FeCr₂O₄, en este caso la composición mayoritaria de la capa de oxidación la constituye la hematita (Fe₂O₃), así como el producto de la reacción entre este compuesto y el óxido de magnesio generado como impureza de la sal, es decir, MgFe₂O₄.

El análisis de rayos x realizado en la sal en la que se encontraba inmersa la probeta de acero 430 se muestra en la figura 88.

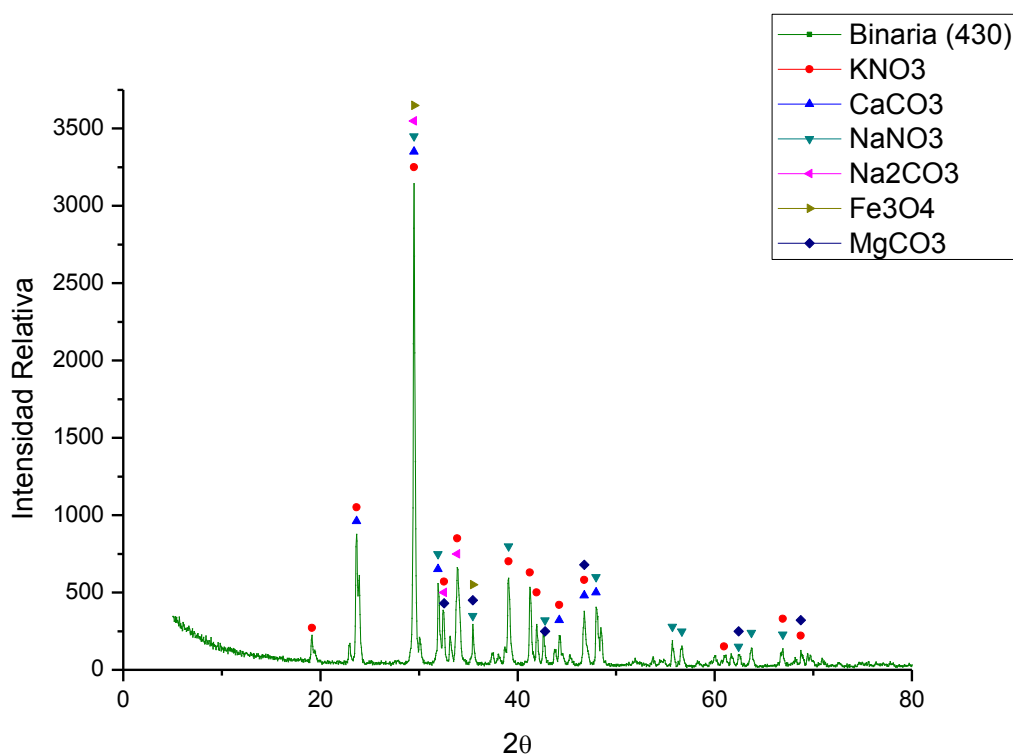


Figura 88: DRX correspondiente a la sal en la que se ha desarrollado el estudio de corrosión en el acero 430

Este difractograma realizado en la sal, detecta productos de corrosión (Fe_3O_4) desprendidos a la sal desde el material base, pese a que la capa de óxido generada es muy compacta. El resto de compuestos detectados en la sal son carbonatos insolubles que se forman durante el ensayo de corrosión, en este caso de sodio, magnesio y calcio.

Acero Inoxidable austenítico 316:

El acero inoxidable AISI 316, es el acero actualmente usado en las centrales solares con receptor central y está presente en las conducciones por las que se bombea la sal, las cuales captan la radiación solar.

Se ha evaluado el comportamiento de este acero a fin de evaluar la corrosión en estas sales y compararla con el resto de aceros ensayados en este medio, con el objetivo de sustituirle tanto en las conducciones de la planta como en los tanques de almacenamiento.

El aspecto superficial de la muestra AISI 316 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria, aparece reflejado en la figura 89.

Análisis	O	Mg	Cr	Mn	Fe
2A	28.18	13.43	1.35	0.42	56.62
2B	20.38	12.84	3.07	1.08	62.63

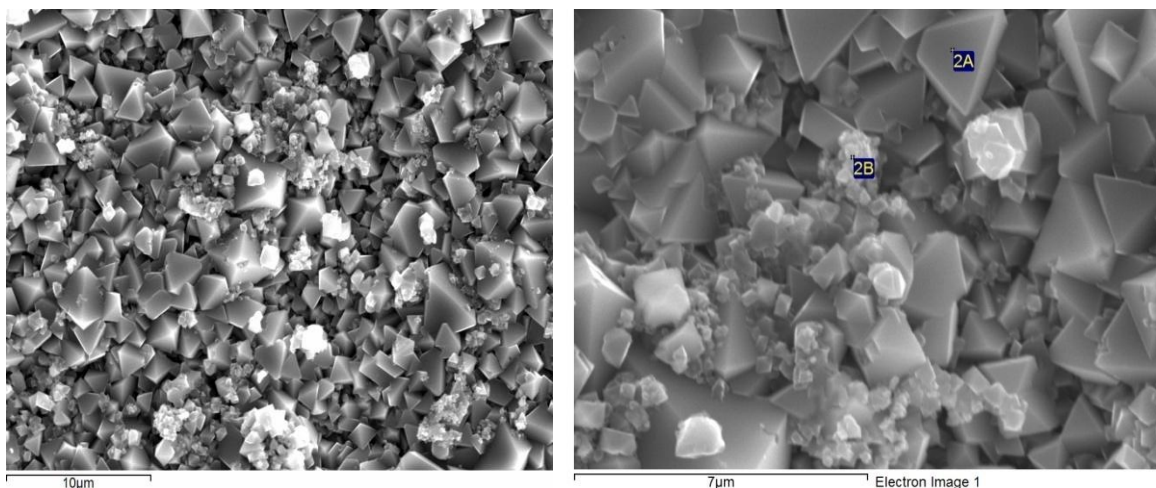


Figura 89: Estudio superficial acero 316 en contacto con la sal binaria a 550°C

Se observa en la superficie del material, la formación de cristales con estructuras romboédricas, las cuales se ha comprobado en la bibliografía que son características de la formación de espinelas [226-230].

El análisis EDX realizado en su superficie establece, mediante los resultados obtenidos en los análisis 2A y 2B, la existencia de dos tipos de espinelas de cromo y magnesio diferentes en morfología y en composición.

Los resultados obtenidos en la espinela de mayor tamaño (2A) presentan un mayor contenido en magnesio, mientras que los crecimientos de menor tamaño (análisis 2B), contienen mayor concentración de cromo.

El estudio transversal de la muestra se observa en la figura 90:

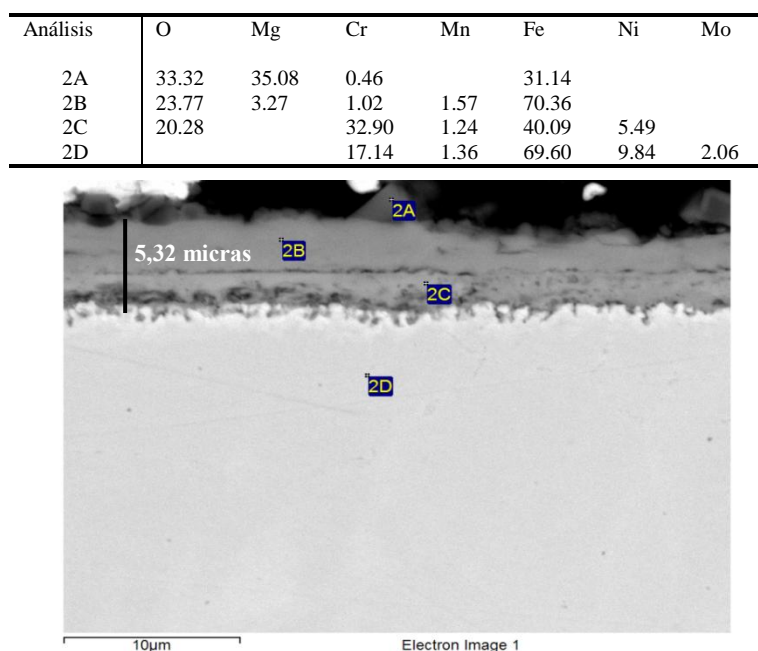


Figura 90: Estudio transversal acero 316 en contacto con la sal binaria a 550°C

El espesor metalográfico detectado en el estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), alcanza las 5, 32 micras, viéndose reducido a la mitad en comparación con los resultados obtenidos en el acero AISI 304.

Transversalmente se observa una capa protectora de cromo en la zona más próxima al material base (análisis 2C), con una capa más externa de óxidos de hierro (análisis 2B) y en la zona más superficial se encuentra una zona más oscura (de mayor peso molecular, detectado en el análisis retrodispersado del SEM) con mayor contenido en magnesio.

Esta zona más externa con mayor contenido en magnesio ha sido estudiada en mayor profundidad, realizándose un análisis en línea de las partículas de magnesio detectadas superficialmente.

El estudio transversal ha detectado crecimientos puntuales con mayor contenido en magnesio, el análisis en línea realizado a una de estas partículas se observa en la figura 91.

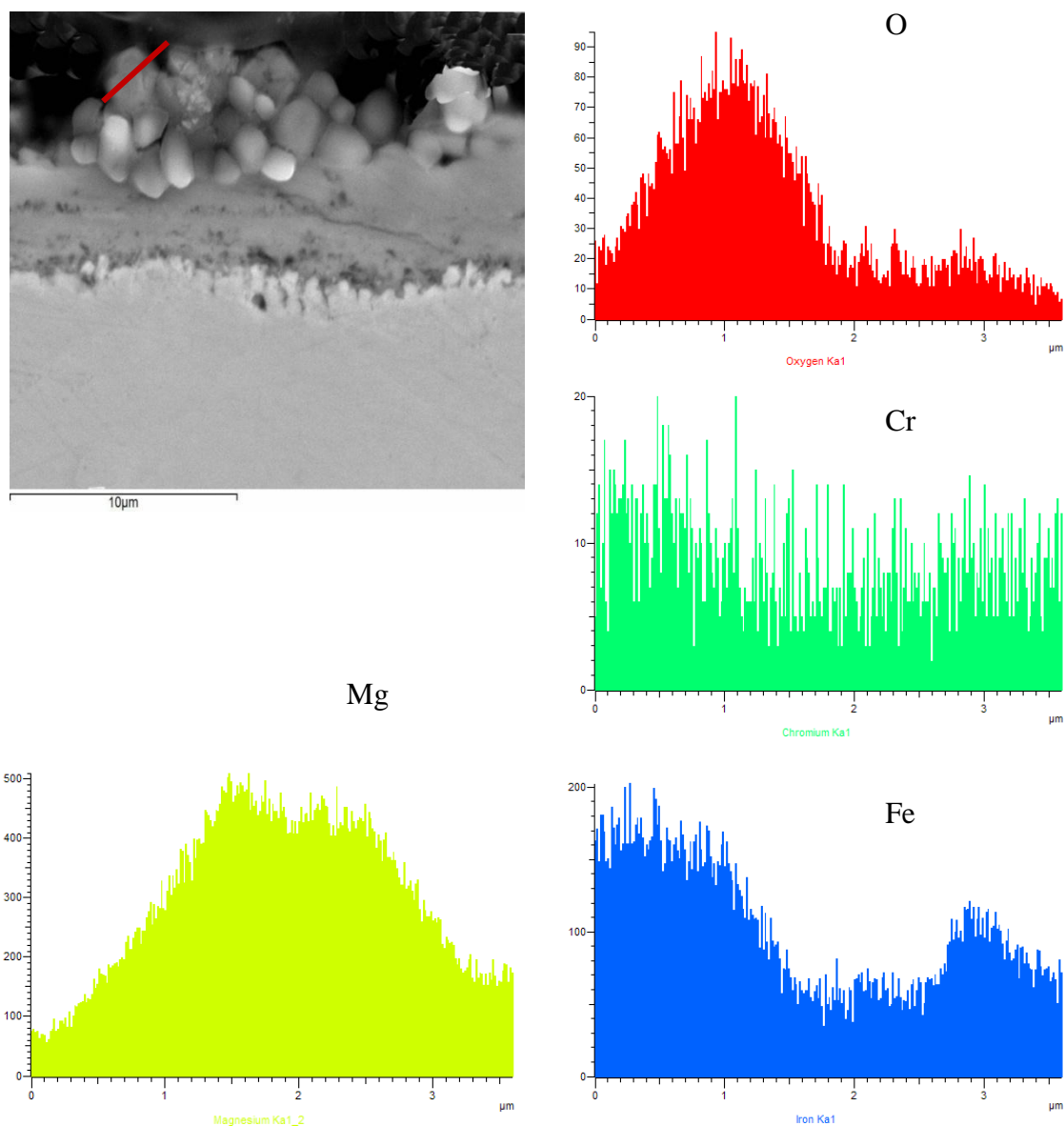


Figura 91: Análisis en línea realizado en acero 316 en contacto con la sal binaria a 550°C

Este análisis en línea realizado en una de las partículas superficiales, revela que dentro de estas partículas, la parte más externa tiene mayor contenido en hierro y oxígeno, mientras que en la zona central, las cuentas de hierro disminuyen (azul), aumentándose el contenido en magnesio (amarillo).

Este análisis en línea, da información acerca del mecanismo de formación de óxidos en los diferentes medios de nitratos fundidos estudiados en la presente tesis. El primer proceso que ocurre en este medio de reacción es la interacción de las impurezas de magnesio presentes en la sal, en forma de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, con el O_2 atmosférico generándose MgO en la sal, el cual ha sido detectado metalográficamente en la superficie de los aceros ensayados a elevada temperatura. Tal y como se muestra en la figura 91, estas partículas de óxido de magnesio interaccionan con hematita (Fe_2O_3), recubriéndose externamente de dicho óxido y formando con el tiempo magnesioferrita MgFe_2O_4 , en la parte más externa de la capa de oxidación.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X, se muestran en el espectro de la figura 92.

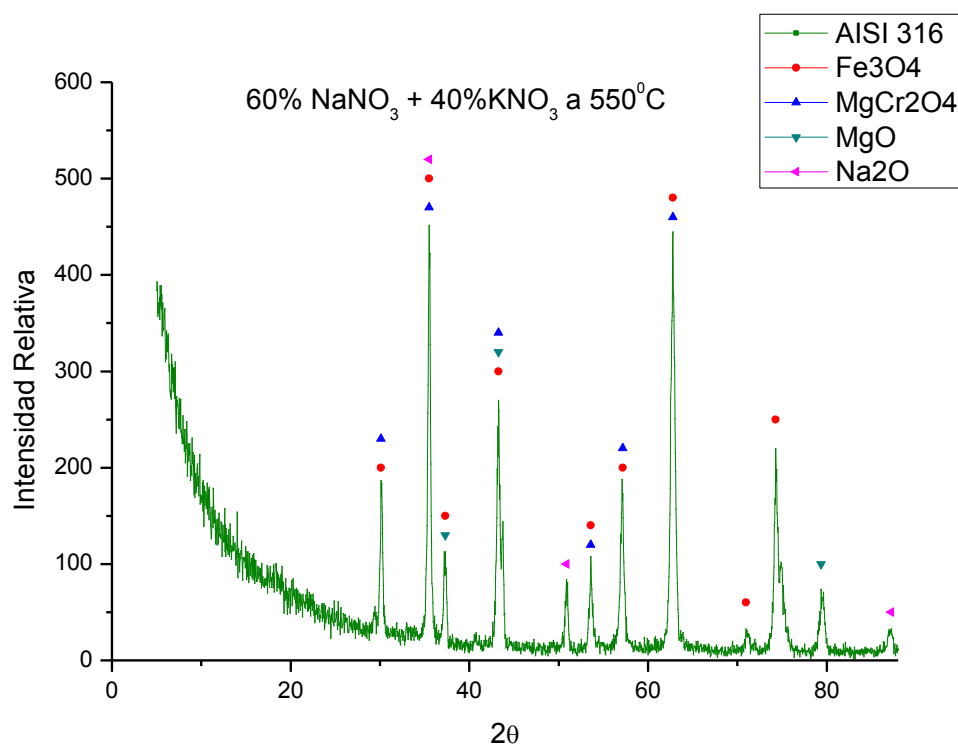


Figura 92: DRX realizado en acero 316 al término del ensayo de corrosión

Se detectan óxido de magnesio y magnetita como productos de corrosión y presentes en la parte más externa de la capa generada, así como Na_2O (óxido estable a elevada temperatura).

Como compuesto con carácter protector, se ha detectado MgCr_2O_4 , lo cual indica que en este acero la difusión de cromo está más favorecida que la del hierro, inicialmente, formándose por tanto la espinela de cromo con el magnesio procedente de la sal.

El análisis de rayos X realizado en la sal en la que se encontraba inmersa la probeta de acero AISI 316 se muestra en la figura 93.

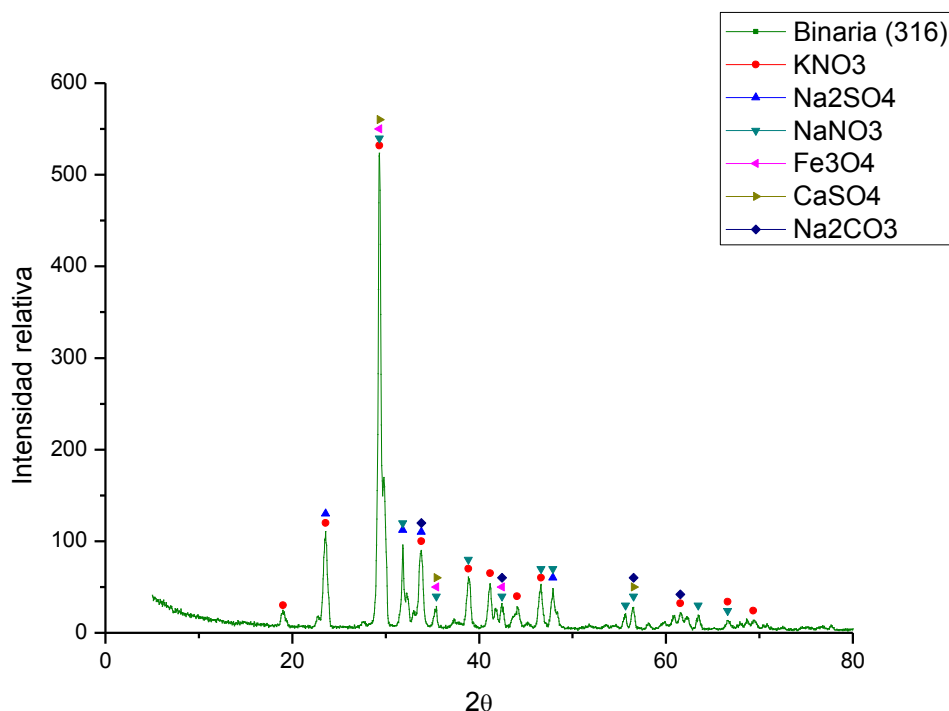


Figura 93: DRX realizado en la sal en la cual se realizó el ensayo de corrosión isoterma

Este análisis, pese al buen comportamiento mostrado por el acero 316 frente a la corrosión (espesor pequeño de capa, figura 90 y ligera ganancia de masa, figura 78) detecta cierta pérdida de magnetita en la sal. Junto a este óxido se encuentran productos insolubles en los nitratos fundidos, tales como sulfatos y carbonatos de sodio y calcio.

En las centrales solares con receptor central, tanto el fluido receptor de la energía solar como el fluido que almacena dicha energía es el mismo, por lo que la sal debe bombearse de un lado a otro de la central. La formación de estos sulfatos y carbonatos debe estar controlada, ya que puede provocar erosión en los aceros por los que fluye la sal o formar aglomeraciones de sólidos que obstruyan algún tramo de tubería.

Acero Inoxidable experimental OC-4:

El acero OC-4 presenta el mejor comportamiento frente a la corrosión a elevada temperatura (550°C) en la mezcla 60% NaNO₃ + 40% KNO₃.

Como se ha comentado en la introducción teórica, este acero experimental pertenece a un grupo de aceros inoxidable austeníticos formadores de alúmina, AFA (*Alumina forming austenitic stainless steels*), los cuales presentan mejor resistencia a la corrosión que las convencionales capas de Cr₂O₃. Los laboratorios Oak Ridge (USA) han desarrollado este material (OC-4), tras diversas investigaciones, variando la composición en Nb, Al y Ni, para favorecer la formación de Al₂O₃ en la superficie del material.

El aspecto superficial de la muestra OC-4 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria a 550°C, aparece reflejado en la figura 94:

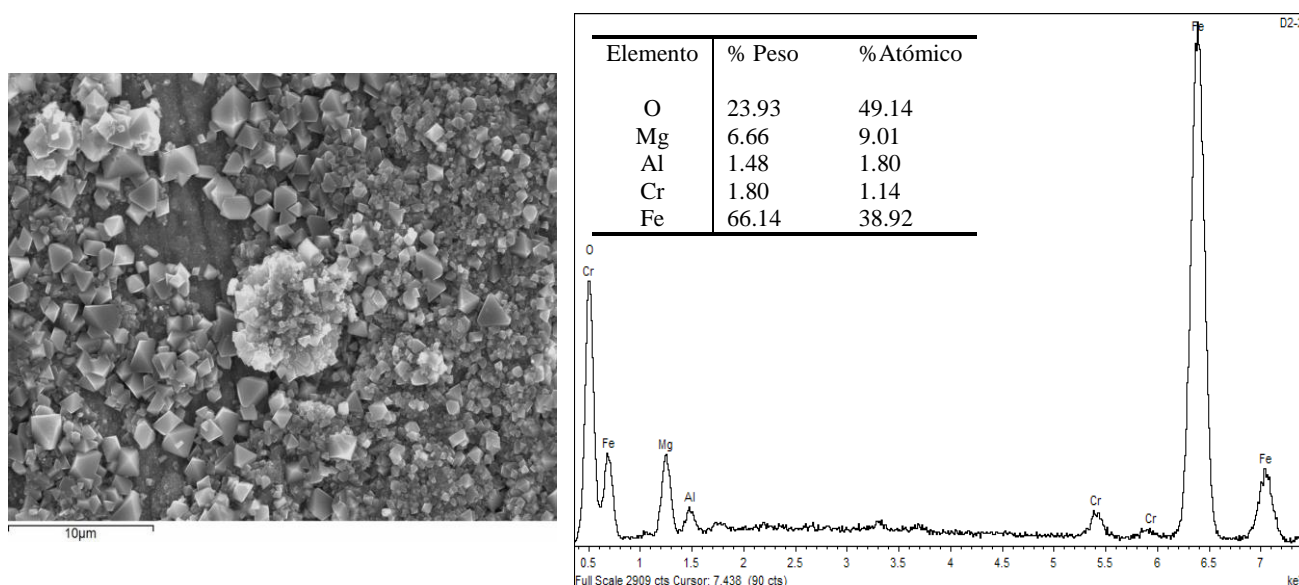


Figura 94: Estudio superficial acero OC-4 al término del ensayo y análisis EDX del mismo.

Se observan crecimientos cristalinos en la superficie del material, destacándose del análisis EDX realizado, una difusión similar de aluminio y cromo, los cuales forman especies protectoras en la superficie del acero

Al término del ensayo (2000 horas) el estudio transversal de la muestra de OC-4 presenta las composiciones señaladas en la figura 95.

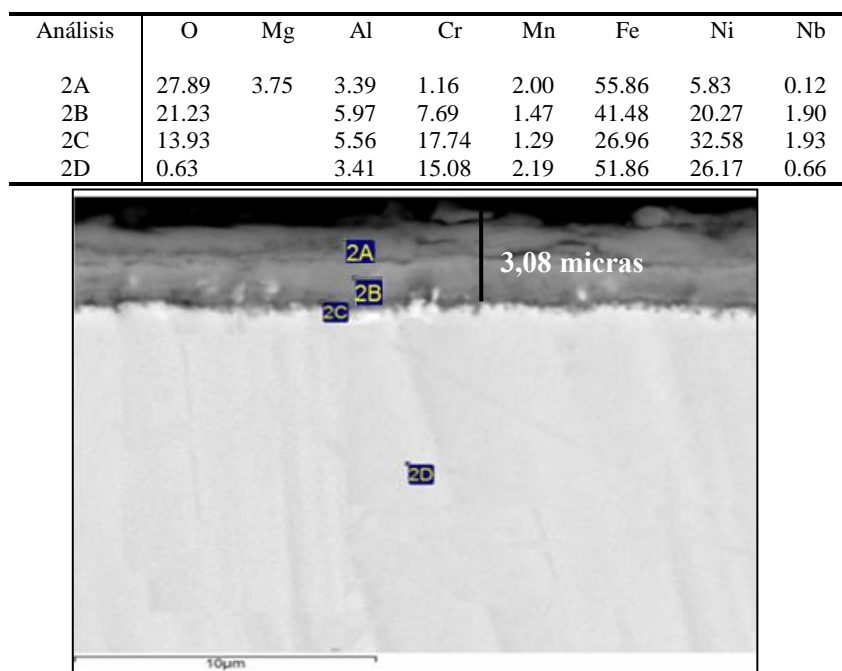


Figura 95: Análisis transversal del acero OC-4 tras 2000 horas de inmersión isoterma

El buen comportamiento mostrado por el acero experimental OC-4, tal y como se reflejaba en la menor ganancia de masa durante el proceso de corrosión (figura 78), es debido a la formación de capas protectoras en la superficie del material con contenido en aluminio y cromo. Se ha realizado un análisis de difracción de rayos X a 1500 horas de ensayo, a fin de detectar a ese tiempo con claridad la capa de alúmina generada (figura 96), en la parte más próxima al sustrato.

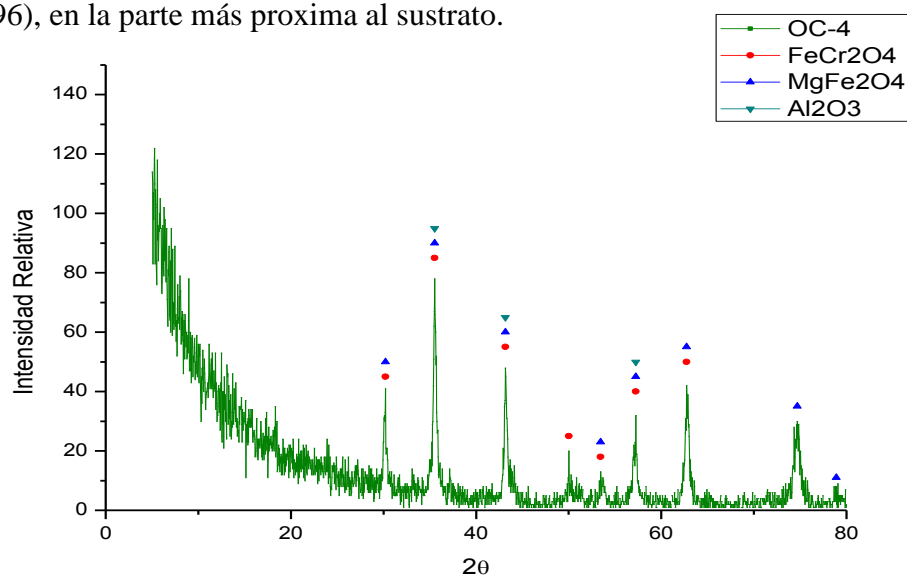


Figura 96: DRX acero OC-4 al término del ensayo

Los resultados obtenidos en el espectro de rayos X, confirman los resultados intuidos en el análisis EDX realizado en la figura 95, estableciéndose capas de MgFe_2O_4 , en la zona más externa (análisis 2A), junto con capas conjuntas de alúmina Al_2O_3 y MgFe_2O_4 (análisis 2B y 2C).

Al término del ensayo (2000 horas) se realiza otro análisis de rayos X, esta vez con incidencia rasante para determinar las especies encontradas en la superficie del material, el cual se muestra en la figura 97.

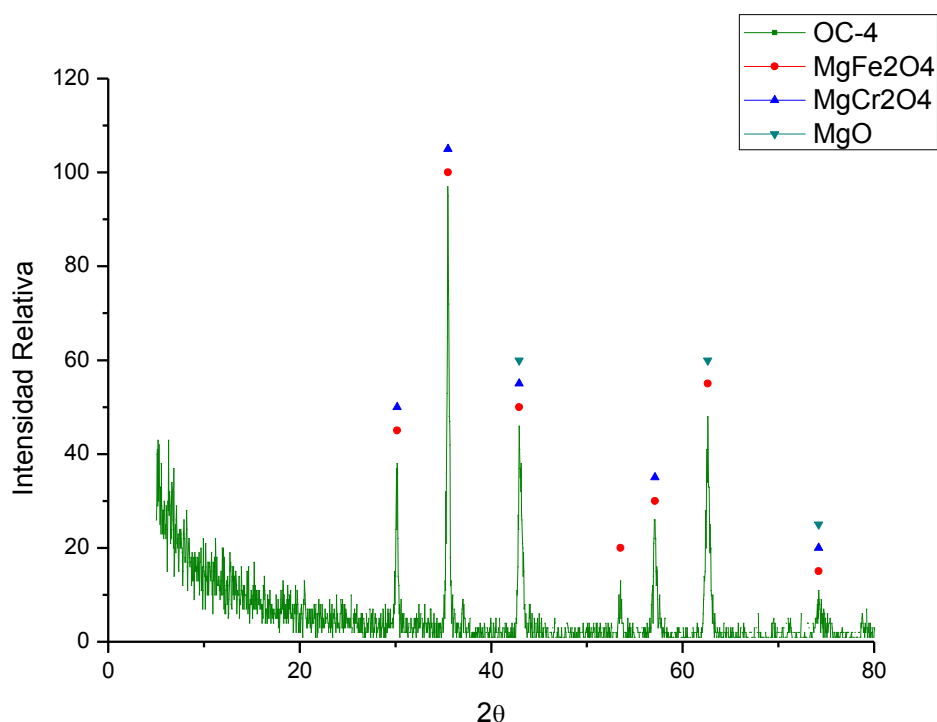


Figura 97: DRX realizado mediante ángulo rasante en el acero OC-4 al término del ensayo

Al realizarse el análisis en la parte más externa, se detectan los productos de corrosión (MgO y MgFe_2O_4) formados con las impurezas de magnesio presentes en la sal, destacándose la formación de MgCr_2O_4 , dotando a la capa de protección incluso en la zona más externa. El mayor contenido en cromo en el acero, respecto al aluminio, favorece la formación de compuestos protectores con este elemento al término del ensayo.

El análisis de rayos X realizado en la sal en la que se encontraba inmersa la probeta de acero OC-4 se muestra en la figura 98.

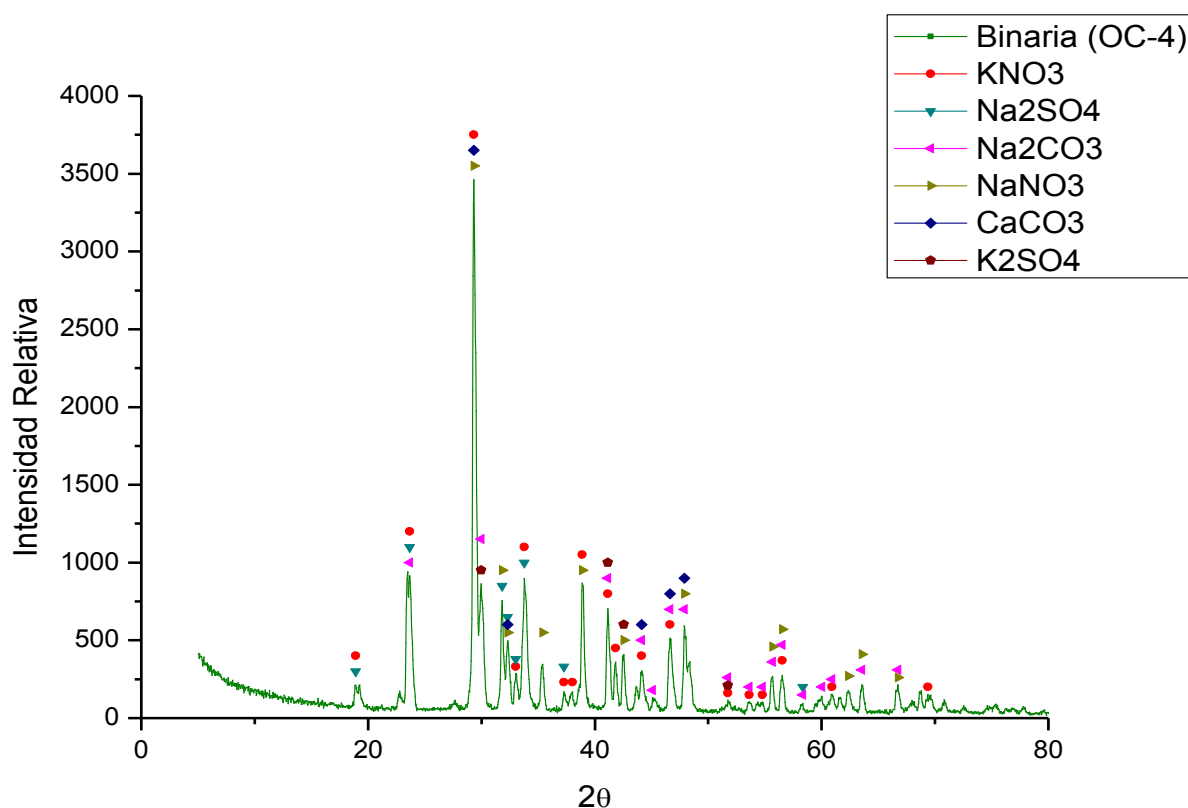


Figura 98: DRX realizado en la sal en la cual estaba inmerso el acero OC-4

Debido al buen comportamiento que presenta el acero en el medio salino ensayado, no se detectan productos de corrosión desprendidos del material a la sal, encontrándose únicamente productos de naturaleza insoluble en la sal como carbonatos y sulfatos.

Acero T22:

El acero T22 presenta una corrosión muy severa en contacto con la mezcla salina binaria a 550°C y el ensayo isoterma no supera las 800 horas de inmersión, observándose visualmente en la sal productos de oxidación generados en el material.

El estudio superficial del acero presenta el aspecto mostrado en la figura 99.

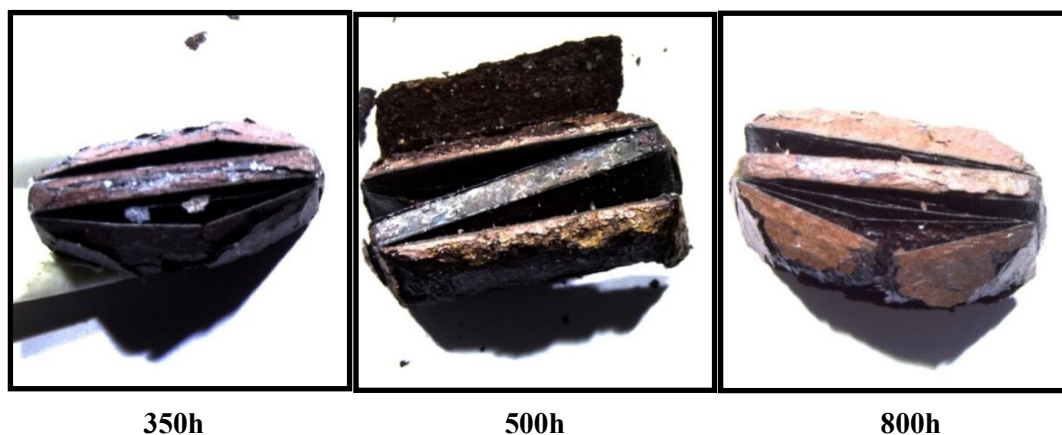


Figura 99: Estudio mediante microscopía óptica realizado en el acero T22 en contacto con la sal binaria 60%NaNO₃+40%KNO₃ a 550°C durante 800 horas

Como se observa en las imágenes de la figura 99, la oxidación en el material es bastante severa, formándose continuas laminas de óxido las cuales terminan abombándose y desprendiéndose del material, arrastrando parte de éste, viéndose reducido el espesor del acero.

El estudio realizado mediante difracción de rayos X detectó los productos de corrosión reflejados en la figura 100.

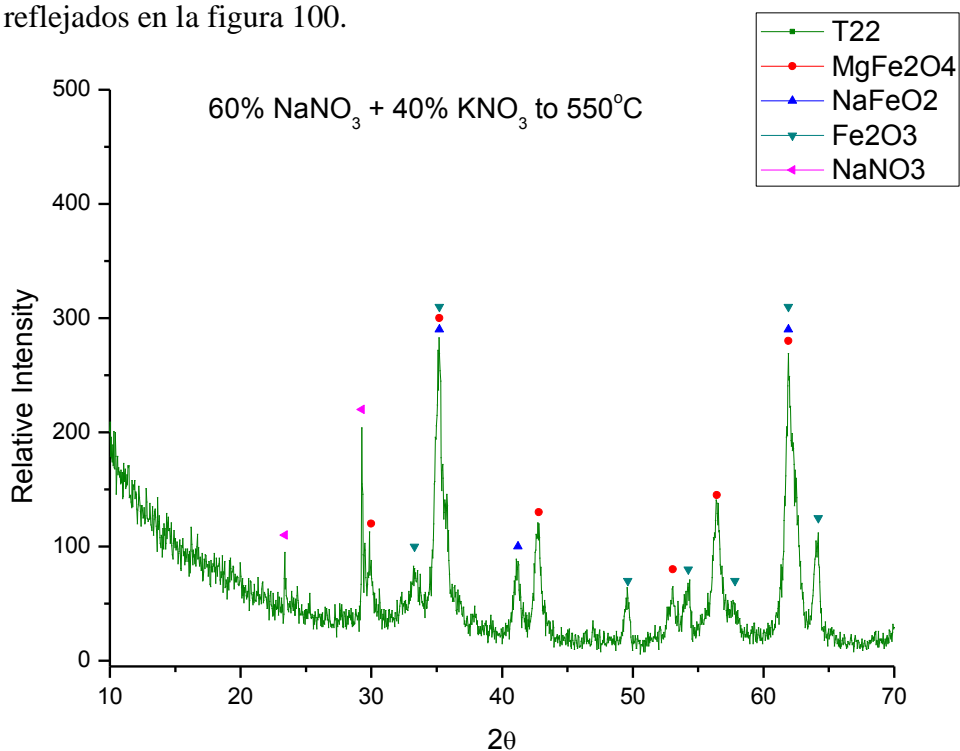
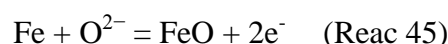


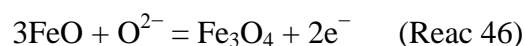
Figura 100: DRX realizado en acero T22 al término del ensayo

Fe_2O_3 fue el principal producto de corrosión detectado, junto con magnesioferrita, formada por la interacción de hematita y MgO presente en la sal. Junto a estos productos se detecta NaFeO_2 . Para justificar la formación de este compuesto, es importante destacar el aumento de la basicidad en la sal al aumentar la temperatura [213]. En medios muy básicos, $\text{Fe}_2\text{O}_5^{4-}$ es estable en la sal ensayada. En medios moderadamente básicos, la especie estable de óxido de hierro es FeO_2^- o NaFeO_2 , mientras que en medios ácidos está favorecida la formación de Fe_2O_3 [196].

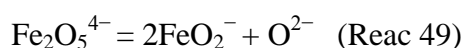
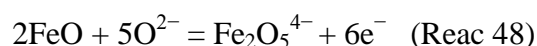
Los cálculos termodinámicos basados en el potencial de oxígeno $p\text{O}^{2-}$ sugieren que la basicidad de la mezcla aumenta con la temperatura [221, 231, 232], lo cual favorece la incorporación de sodio en la capa de oxidación, ocurriendo las siguientes reacciones electroquímicas en la superficie del acero a elevada temperatura y en presencia de oxígeno.



Sin embargo, FeO (wustita) solo es estable por encima de 570°C , descomponiéndose para dar Fe_3O_4 y Fe_2O_3 a baja temperatura.



En presencia de oxígeno e iones sodio se obtienen NaFeO_2 y $\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$ mediante las siguientes reacciones:



El compuesto detectado mediante rayos X, NaFeO_2 puede formarse a través de las reacciones 45 a 51 partiendo de FeO como intermedio de reacción, pero el ensayo realizado es a la temperatura de 550°C , temperatura a la cual la wustita es inestable.

El compuesto detectado tiene su origen en la siguiente reacción.



El análisis de rayos X realizado a la sal en la que estaba inmersa el acero se muestra en la figura 101.

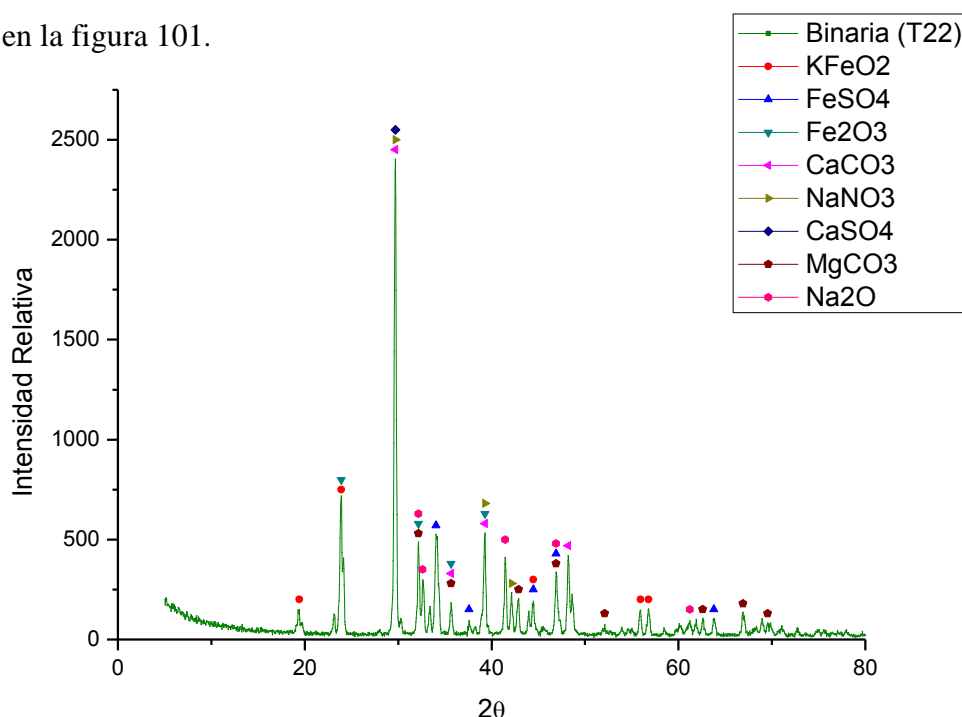


Figura 101: DRX realizado en la sal en contacto con acero T22 a 550°C

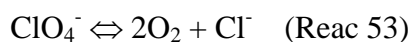
La elevada corrosión sufrida por el material provoca el desprendimiento de capas de óxido en la sal, detectándose bastantes productos de corrosión con contenido en hierro en la misma.

En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en el análisis químico realizado en la sal binaria antes y después del ensayo de corrosión a 550°C.

Tabla 6: Análisis químico realizado en la sal binaria a 550°C al término del ensayo

Parámetro	Valores Iniciales	Sal 304	Sal 430	Sal T22	Sal 316	Sal OC4
Cl ⁻ (%)	0,2868	0,36	0,30	0,35	0,35	0,36
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1044,6	3194	1201	1662	1538	1687
Ca (µg/g)	49,04	40	16	152	0,024	1,8
Cr (µg/g)	<1	12	107	120	4,7	3,3
Fe (µg/g)	<1	4,1	4,8	17	<1	<1
Mg (µg/g)	455,2	374	171	536	133	14
Humedad (%)	0,0776	0,099	0,053	0,087	0,13	0,15
NO ₂ ⁻ (µg/g)	16,6	25882	26352	17017	28000	19567

El contenido en cloruros aumenta en mayor proporción que en ensayos anteriores a 390°C ya que a 550°C está más favorecida la descomposición del ión perclorato presente en estas sales comerciales según la reacción:

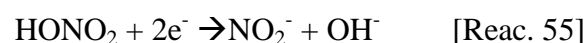
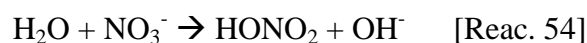


El contenido en sulfatos, nitritos y humedad presenta valores similares a los iniciales, destacándose en el análisis de calcio y magnesio, los valores tan bajos obtenidos en los aceros con mejores resultados frente a la corrosión (AISI 316 y OC-4), al formarse en ellos menos productos insolubles en la sal.

Por último es importante destacar en los análisis realizados en la sal al término del ensayo, los valores obtenidos en cromo y hierro, detectándose mayores contenidos en estos elementos en las probetas que sufren mayor corrosión, destacándose los mayores valores para el acero T22, el cual sufre un severo proceso de corrosión.

6.2 Mezcla binaria 60%NaNO₃ + 40%KNO₃ con tratamiento térmico previo al ensayo:

Como se ha comentado en la introducción de la presente tesis, la presencia o ausencia de humedad, puede afectar a los procesos corrosivos de las sales. Potenciándose la reacción de reducción de los nitratos, mediante los intermedios de reacción comentados en la introducción teórica:



Por este motivo, se ha realizado un tratamiento térmico en la sal, previo al ensayo isoterma de corrosión, con el objetivo de comprobar si una disminución en el porcentaje de humedad de la sal va a reducir el potencial corrosivo de la misma.

6.2.1 Estudio de la corrosión a elevada temperatura:

El poder corrosivo con menor contenido en humedad, en la sal binaria actualmente usada como fluido almacenador de la energía calorífica, ha sido evaluado a las dos temperaturas de trabajo características de las centrales solares con colectores cilindro parabólicos (390°C) y de receptor central de torre (550°C).

El tratamiento térmico consiste en secar las sales a 180°C durante 24 horas, en un horno de cámara, antes del comienzo del ensayo,

El contenido de humedad en la sal fue analizado tras realizar el tratamiento térmico, el cual varía de la forma reflejada en la tabla 7.

Tabla 7: Porcentaje de humedad en sal binaria y en sal binaria con tratamiento térmico

Mezcla salina	% Humedad	% Humedad tras tratamiento térmico
60%NaNO ₃ +40%KNO ₃	0,0776	0,0268

Las mezclas de sales estudiadas en esta tesis son de grado comercial, y como se ha introducido, el contenido en agua e impurezas de las mismas va a ser un factor a tener en cuenta en el análisis y discusión de resultados, tanto en sus propiedades térmicas como en su potencial corrosivo.

La eliminación de agua es objeto de investigación en este campo, realizándose tratamientos de purificación de las sales, generalmente mediante burbujeo de gas inerte (N₂, He ó Ar) a través de ellas, a una temperatura ligeramente inferior a la de fusión, con el objetivo de eliminar completamente las trazas de agua de las mismas [233-239].

Debido a que las plantas comerciales utilizan alrededor de 30000 toneladas de sal en el almacenamiento de energía, resulta inviable económicamente a nivel comercial realizar una purga de impurezas con gases en tal cantidad de sal. Por este motivo se ha optado en este trabajo por realizar un tratamiento térmico (180°C durante 24h) [240] de corta duración antes de realizar el ensayo de corrosión, obteniéndose la reducción en el % de humedad reflejado en la tabla 7.

Simulación de condiciones de almacenamiento en centrales solares con colectores cilindro parabólicos.

Los aceros testados en el medio salino a 390°C son aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas. La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros se muestra en la figura 102.

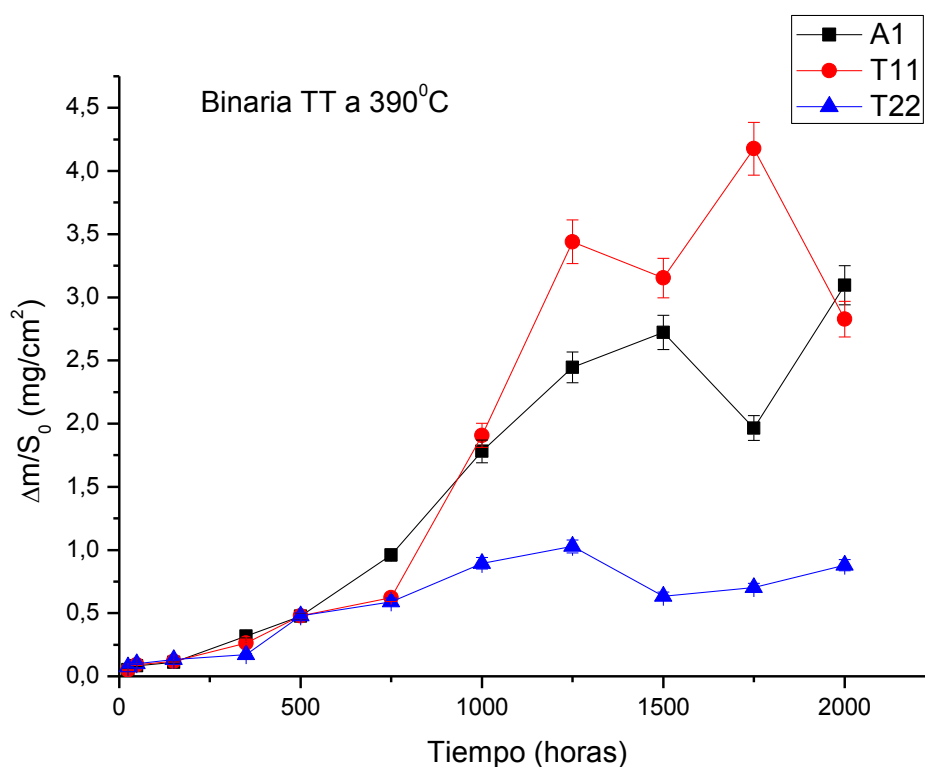


Figura 102: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal binaria con tratamiento térmico a 390°C durante 2000 horas

Dicha ganancia de masa se ve notablemente reducida en comparación con los resultados obtenidos para estos aceros en la sal binaria sin tratamiento térmico (figura 63).

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que ocurren en ellos y que justifiquen las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1:

Para explicar dicho comportamiento se ha realizado un estudio microestructural del acero mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tanto superficial como transversalmente.

La figura 103 muestra el aspecto superficial de la muestra tras 1500 horas de exposición, la cual se encuentra fracturada en algunas zonas.

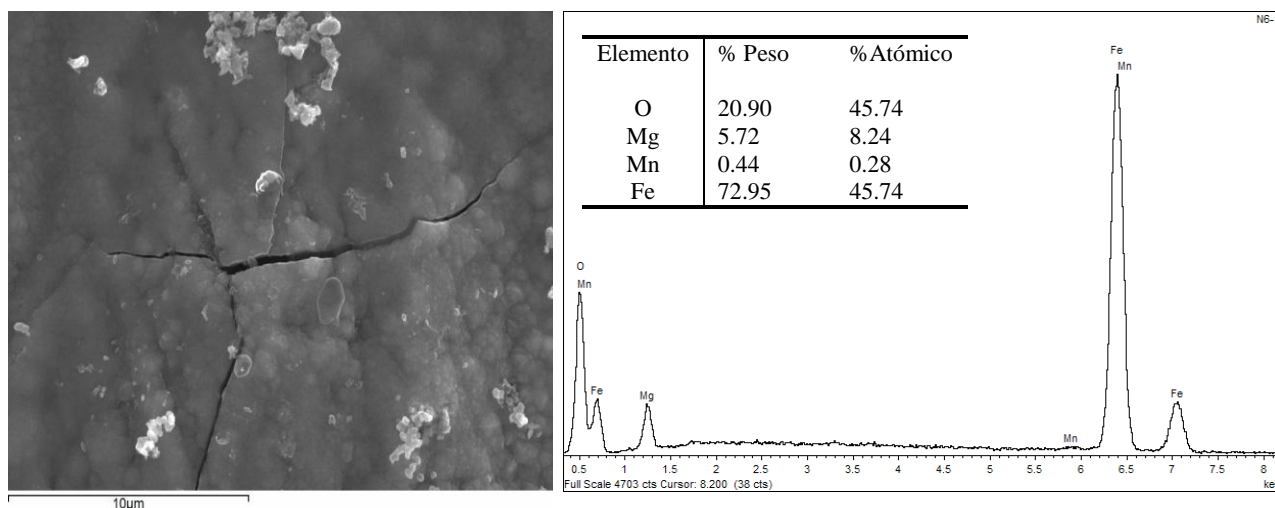


Figura 103: Estudio superficial tras 1500 horas de exposición en sal binaria TT del acero A1

Las fracturas en la capa de oxidación observadas a 1500 horas son el motivo de la pérdida de masa detectada a 1750 horas. El análisis de EDX realizado ha detectado oxígeno y hierro principalmente, con cierto contenido en magnesio. Al término del ensayo se observa una capa homogénea de óxido con crecimientos puntuales con contenido en calcio (figura 104).

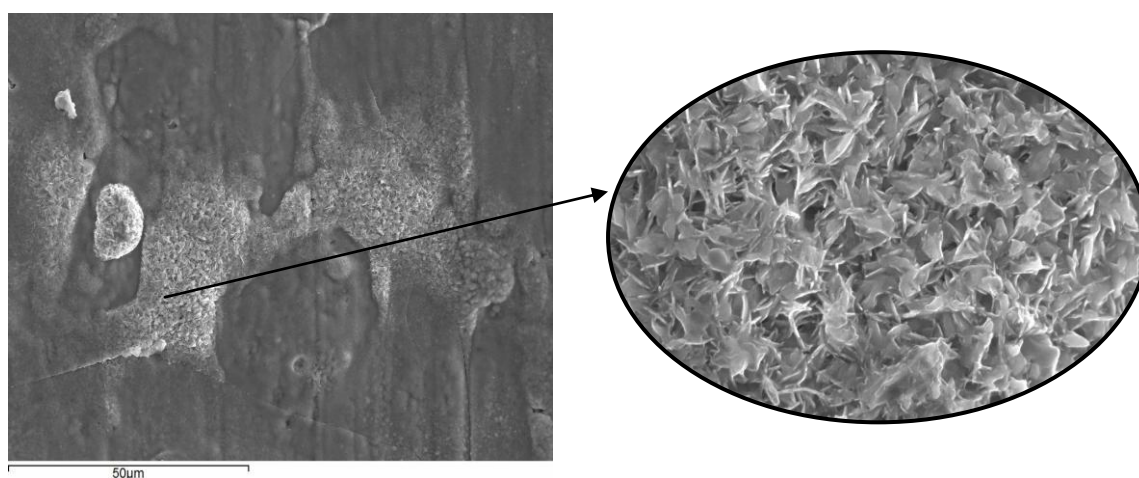


Figura 104: Estudio superficial tras 2000 horas de exposición en sal binaria TT del acero A1

El análisis del crecimiento observado en la figura 105 se observa a continuación.

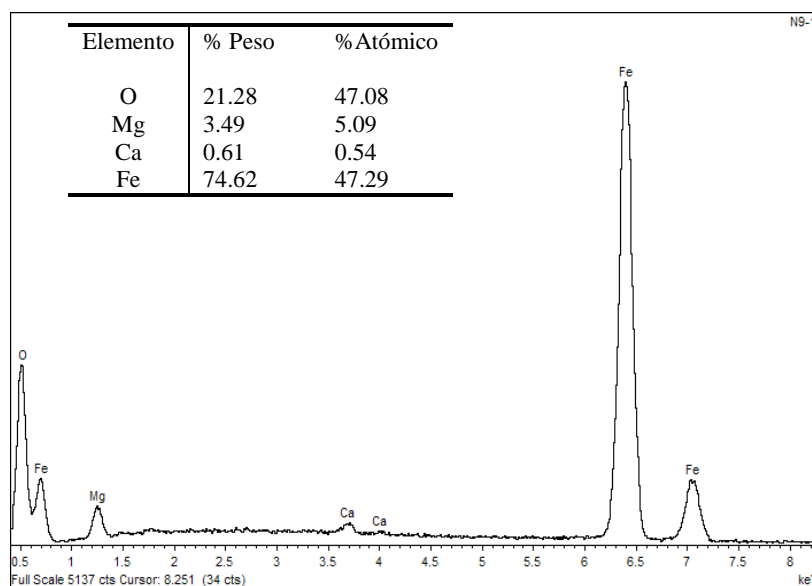
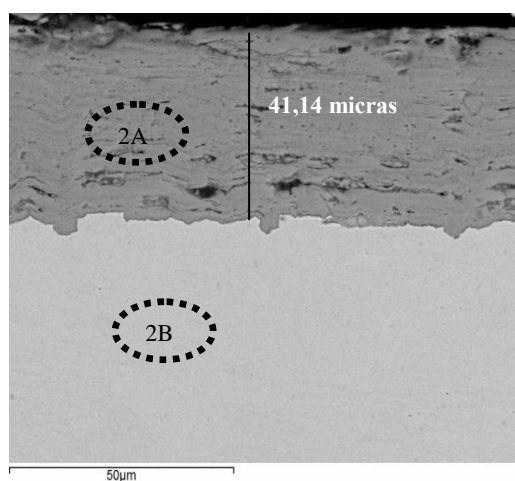


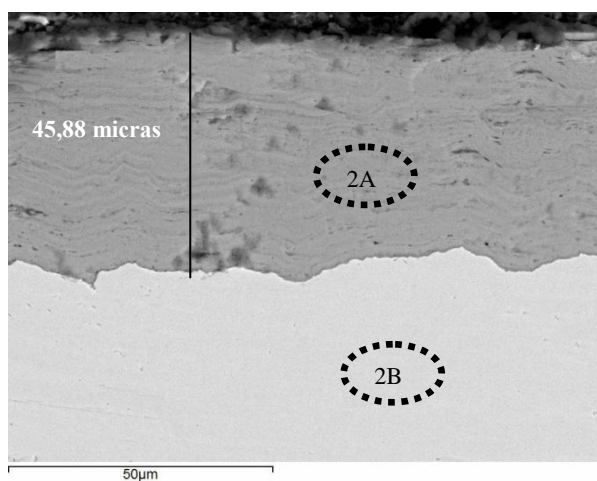
Figura 105: Análisis EDX de crecimiento observado en acero A1

El estudio transversal de la muestra, se observa en la figura 106 a) 1500 horas y 106 b) 2000 horas.

Análisis	O	Si	Mn	Fe
2A	19.45	0.45	0.71	79.38
2B		0.37	0.87	98.76



a)



b)

Figura 106: a) Análisis transversal probeta A1 tras 1500 horas de ensayo en mezcla binaria con tratamiento térmico b) 2000 horas de ensayo

La capa de corrosión generada es muy compacta, aumentándose el espesor a medida que avanza el ensayo isoterma en el tiempo. El comportamiento de este acero en la sal tratada térmicamente mejora considerablemente, pasando de tener un espesor metalográfico de 221,6 (en el ensayo en la sal sin tratamiento) a 45,88 micras al término del ensayo observado en la figura 106.

Cabe destacar la difusión de silicio desde el material, el cual le confiere a la capa de oxidación un carácter algo más protector.

Bradshaw y Goods [241] estudian la mejora frente a la corrosión, en aceros al carbono, producida por adiciones de silicio, concluyendo que las capas de oxidación generadas con contenidos en silicio, presentan mayor adherencia al material base, confirmándose este hecho en los resultados obtenidos experimentalmente

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 107.

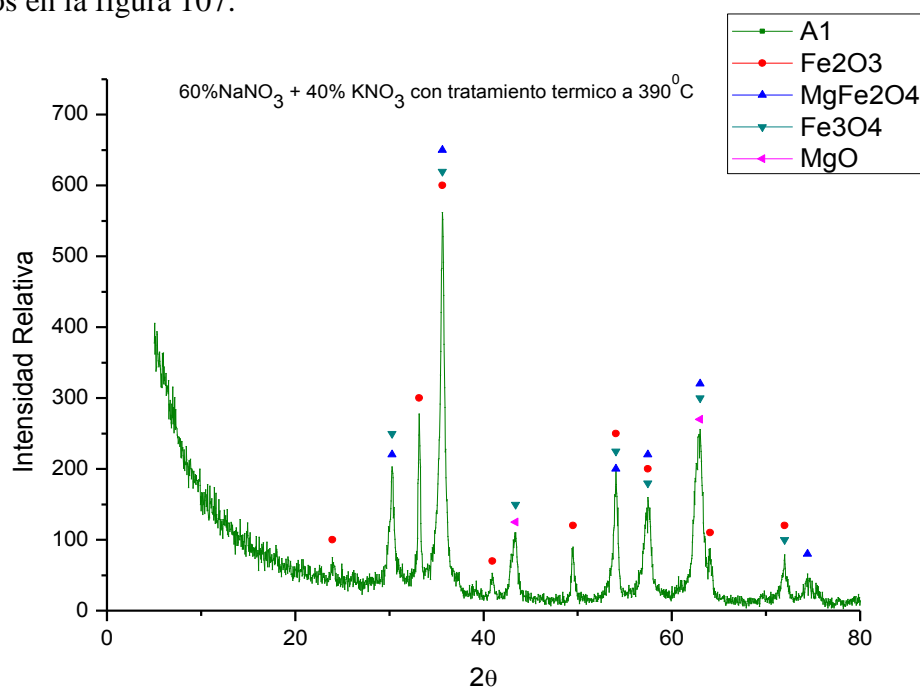


Figura 107: DRX en acero A1 tras 2000 horas de inmersión en mezcla binaria TT.

Se ha detectado magnetita (Fe₃O₄), así como magnesioferrita (MgFe₂O₄) y los compuestos formadores de ésta, MgO y Fe₂O₃.

Por otro lado los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 108.

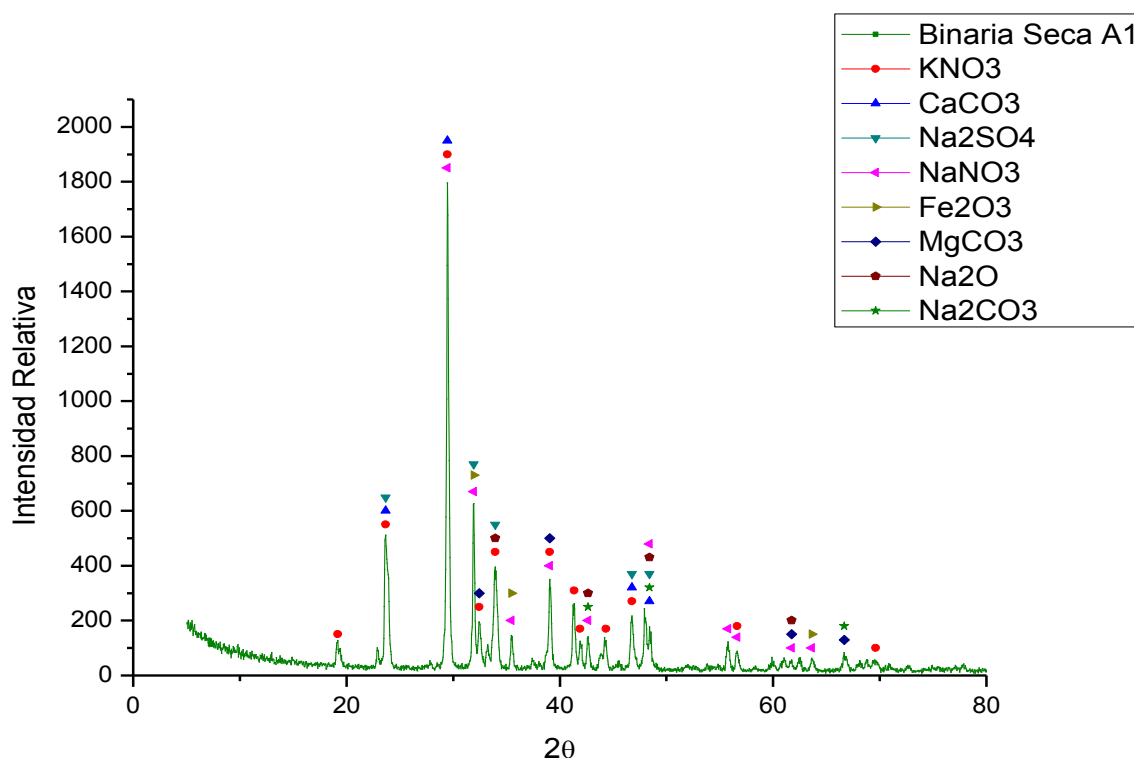


Figura 108: Estudio de rayos X en la sal binaria TT en contacto con el acero A1 al término del ensayo.

Al igual que en estudios anteriores de la sal se obtienen componentes insolubles como son las especies de carbonatos y algún sulfato. Pese a la gran compactación de la capa obtenida se detecta contenido de hematita en la sal, destacándose la presencia de Na_2O cuya formación está más favorecida en ausencia de humedad.

Acero T11:

El aspecto superficial de la muestra T11 en contacto con la mezcla binaria $60\%\text{NaNO}_3 + 40\%\text{KNO}_3$ con tratamiento térmico, aparece reflejado en la figura 109, junto con el análisis EDX de las partículas formadas en la superficie.

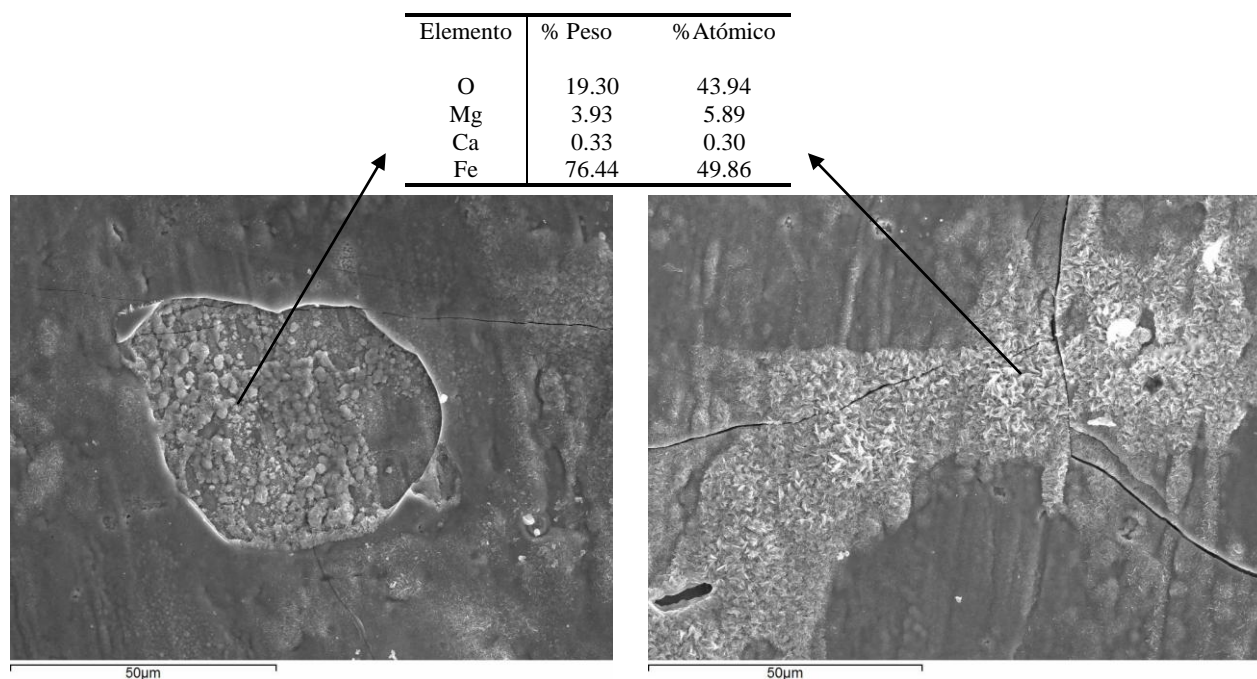


Figura 109: Análisis superficial acero T11 inmerso en sal binaria TT a 390°C durante 2000 horas de ensayo

Al igual que para el acero anterior, la capa de oxidación formada presenta un aspecto bastante compacto, detectándose crecimientos puntuales con un ligero contenido en calcio, posiblemente carbonatos de calcio insolubles en la sal. El estudio transversal de la muestra es analizado en la figura 110.

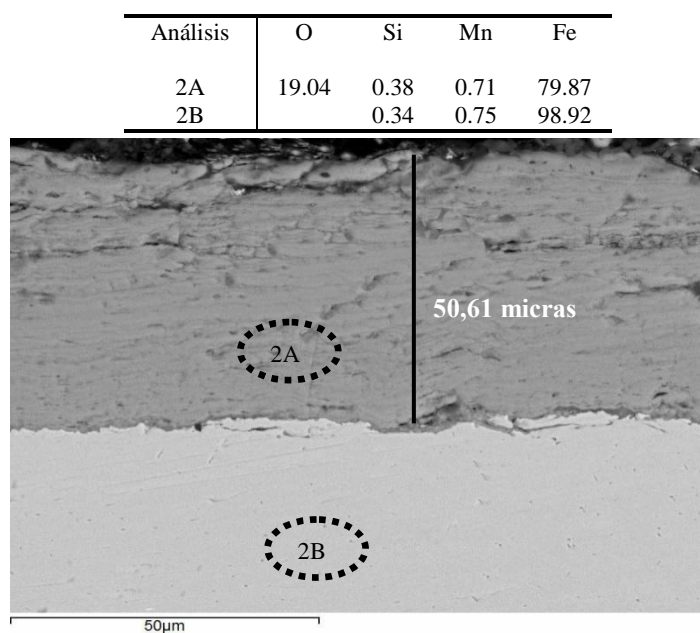


Figura 110: Análisis transversal probeta T11 tras 2000 horas de exposición en mezcla binaria TT.

La capa observada presenta buena adherencia con el material base, con un espesor metalográfico de 50,61 micras, siendo éste algo mayor al detectado en el acero al carbono A1 y siendo consecuente con los datos de ganancia gravimétrica.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 111.

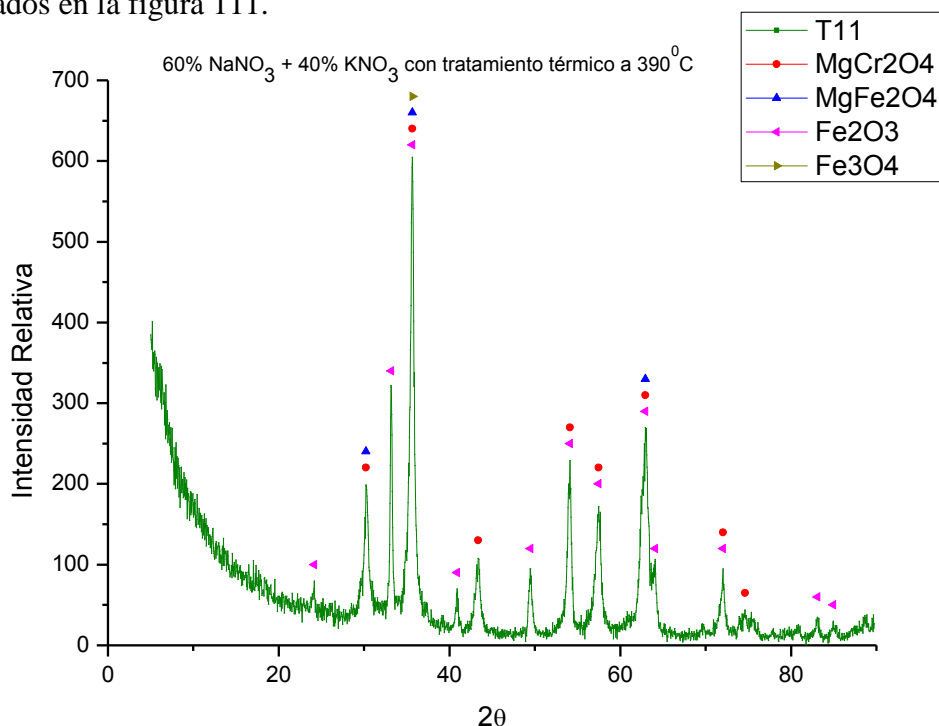


Figura 111: DRX acero T11 tras 2000 horas de inmersión isoterma.

Junto con los productos de corrosión esperados, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y MgFe_2O_4 , se detecta una espinela de magnesio y cromo (MgCr_2O_4) la cual dota al material de un carácter protector.

Pese a ello la ganancia de masa es mayor en este acero con respecto al acero al carbono A1, siendo previsible que para el acero T11 ésta se mantenga en torno a $3,5 \text{ mg/cm}^2$ por encima de las 2000 horas, no así para el acero al carbono (A1), del cual se espera que empeore su comportamiento.

Los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 112.

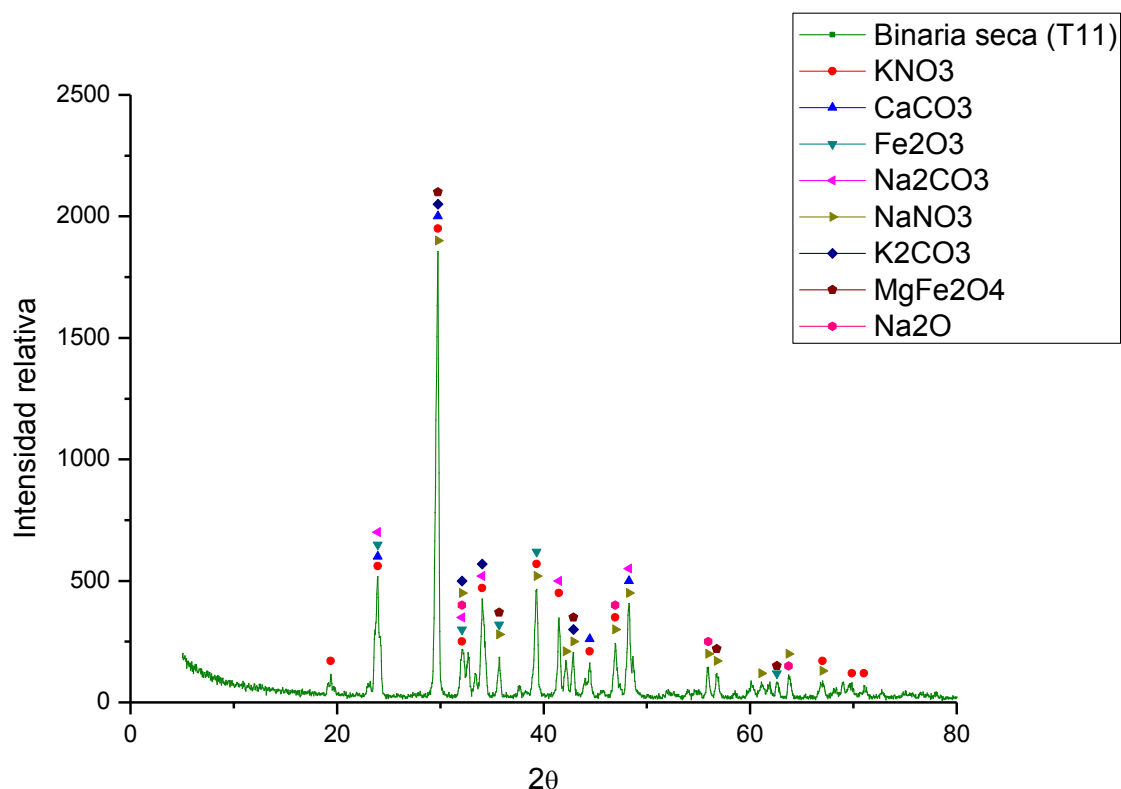


Figura 112: DRX realizado en sal en contacto con acero T11 tras 2000 horas de inmersión isoterma

En este acero no han sido detectados sulfatos en la sal al término del ensayo, encontrándose carbonatos y los productos de corrosión hematita y magnesioferrita. Al igual que en el caso anterior vuelve a ser detectado en la sal el óxido Na_2O , favorecido en ausencia de humedad.

Del mismo modo que en el caso anterior, el acero T11 presenta mejores propiedades frente a la corrosión en la sal tratada térmicamente antes del ensayo frente a la mezcla binaria sin dicho tratamiento.

Acero T22:

El acero T22 también presenta una mejora sustancial frente a la corrosión en la sal tratada térmicamente, presentando una ganancia de masa gravimétrica por debajo de 1 mg/cm^2 .

El aspecto superficial de la muestra T22 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria con tratamiento térmico (TT), aparece reflejado en la figura 113.

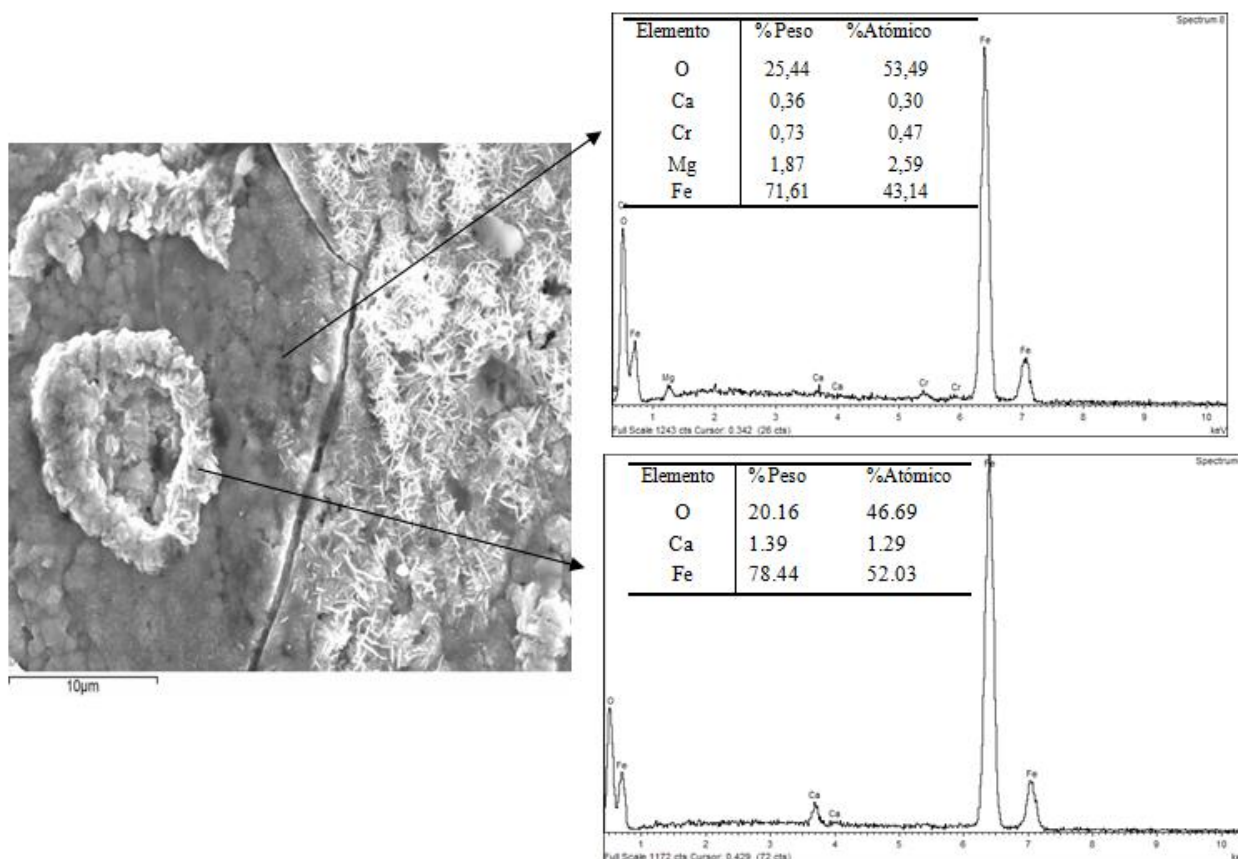


Figura 113: Aspecto superficial acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla binaria TT con análisis EDX.

La capa de óxido generada de forma homogénea en el material presenta detección de cromo y magnesio, encontrándose mayores crecimientos puntuales con contenido en calcio.

El estudio transversal de la muestra tras 2000 horas de inmersión isoterma se observa en la figura 114.

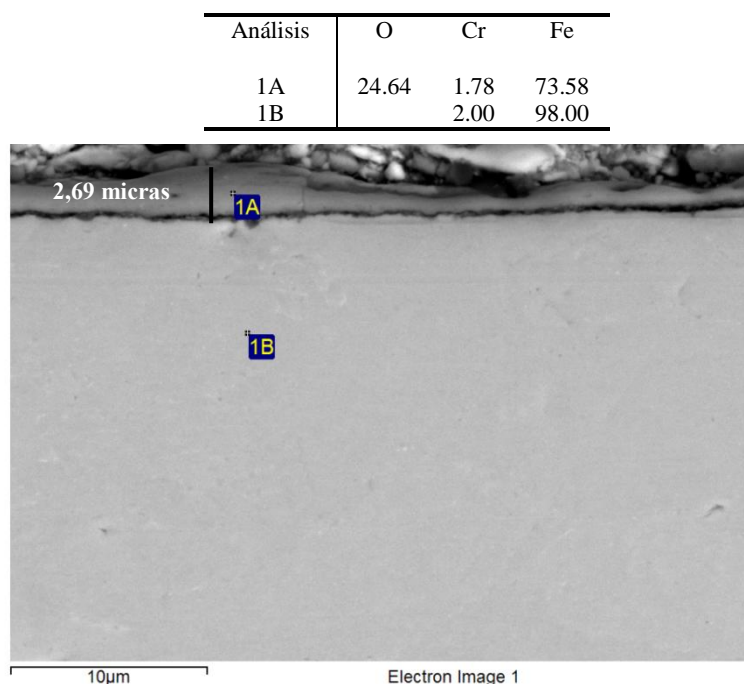


Figura 114: Análisis transversal acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla binaria TT con análisis EDX.

El acero presenta una delgada capa de oxidación de 2,69 micras, detectándose difusión de cromo desde el material, dotándole de una buena protección frente a la corrosión. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 115.

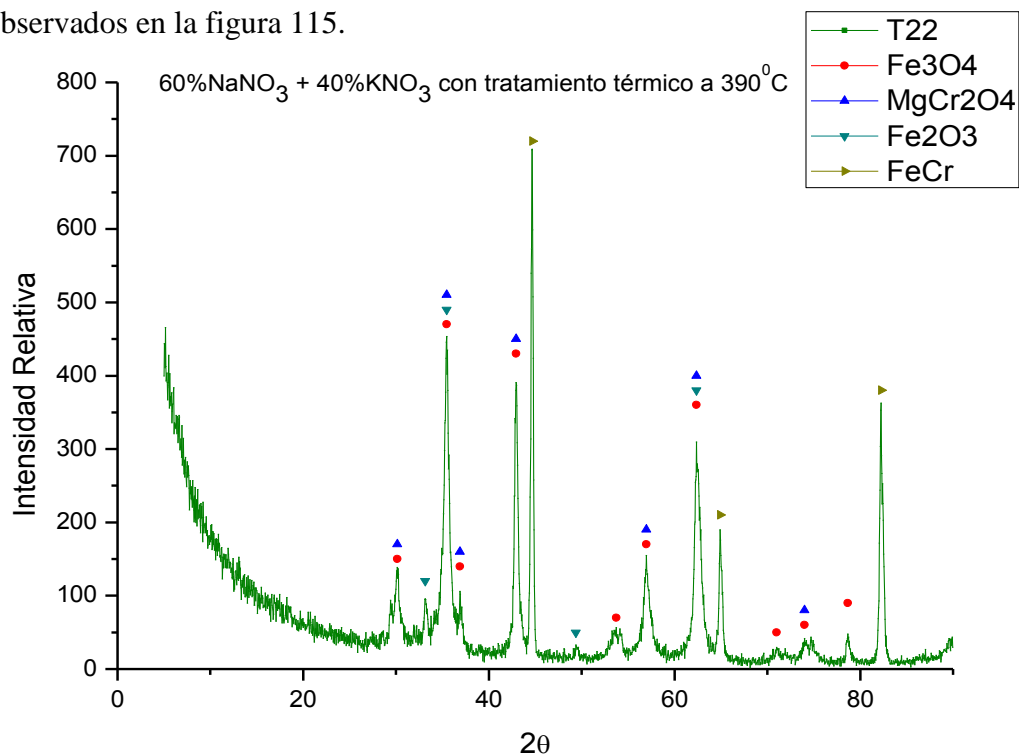


Figura 115: DRX realizado en acero T22 al término del ensayo

El producto con mayor intensidad detectado en el análisis de rayos X realizado en el material, es la espinela protectora MgCr_2O_4 , detectándose con menor intensidad hematita y magnetita.

El estudio de rayos X de los dos aceros con contenido en cromo, T11 y T22, ha revelado la presencia de una espinela protectora de magnesio en lugar de hierro, de este comportamiento se extrae que la difusión del cromo, en el acero en contacto con la sal binaria con tratamiento térmico, es mayor a la del hierro, formándose preferentemente la espinela protectora con el magnesio presente en la sal, en lugar del compuesto FeCr_2O_4 detectado en anteriores ocasiones.

El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal en la que estaba contenido el acero T22 durante las 2000 horas en las que se extiende el ensayo (figura 116), no detecta contenido en especies de hierro desprendidas del acero, al presentar un buen comportamiento frente a la corrosión, detectándose especies insolubles en la sal como sulfatos y carbonatos, cuyo contenido es aconsejable controlar en la central solar al poder obstruir las conducciones por donde circula la misma.

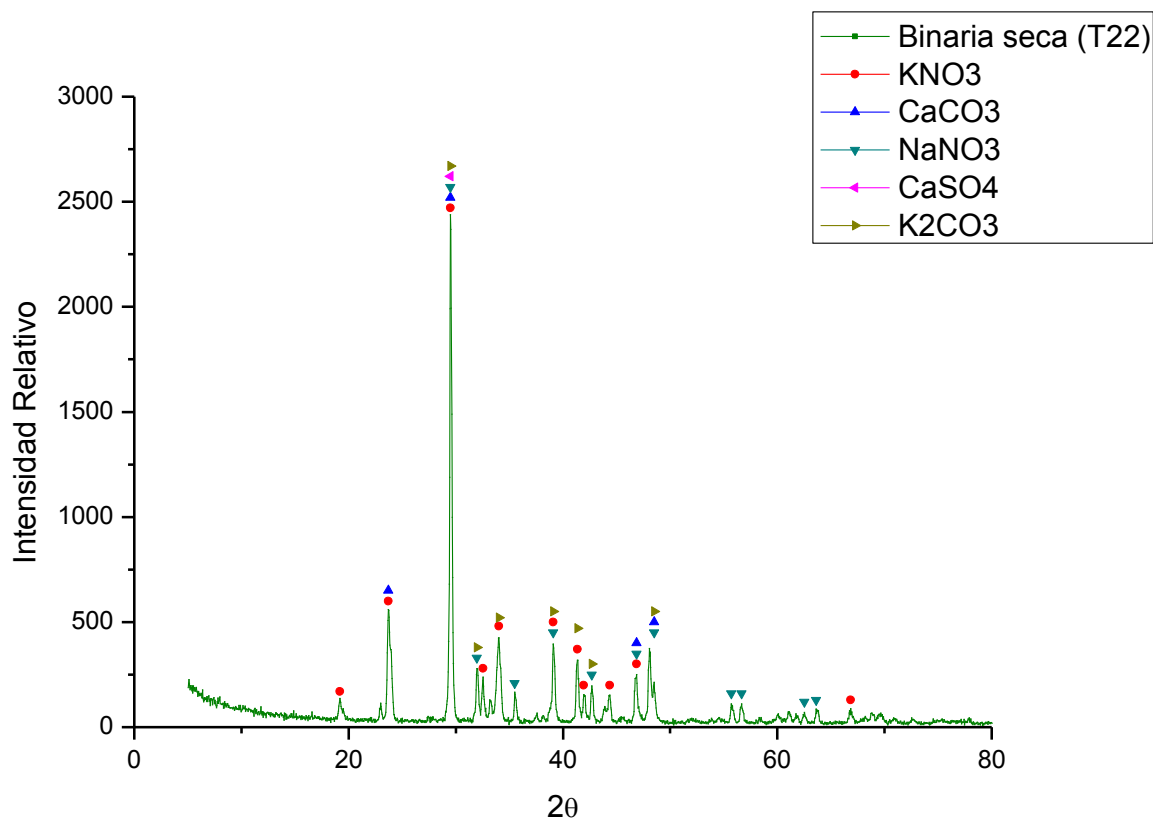


Figura 116: DRX realizado en la sal en contacto con acero T22

El sulfato y el carbonato de calcio detectados son los responsables de los crecimientos observados superficialmente en este acero.

En la siguiente tabla se muestran los resultados del análisis químico realizado antes y después del ensayo de corrosión.

Tabla 8: Análisis químico realizado en la sal al término del ensayo

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl ⁻ (%)	0,2932	0,34	0,33	0,26
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1189	1768	1416	1344
Ca (µg/g)	73	407	206	172
Cr (µg/g)	<1	-	<1	<1
Fe (µg/g)	<1	1,9	1,9	<1
Mg (µg/g)	470,6	283	342	115
Humedad (%)	0,0268	0,18	0,14	0,087
NO ₂ ⁻ (µg/g)	24,42	274	239	70

Los valores detectados de iones cloruro presentan valores similares a los iniciales, detectándose un pequeño aumento generado por descomposición de percloratos pero permaneciendo en el rango de valores aceptables. Del mismo modo, presenta un contenido similar al inicial, los sulfatos y el cromo, el cual no ha sido detectado en la sal al término del ensayo.

El contenido en calcio en la sal disminuye respecto a A1, T11 y T22, ya que como se ha observado en el aspecto superficial en este último acero hay más contenido en carbonatos de calcio en su superficie, no detectándose por tanto en la sal. El contenido de calcio en la sal aumenta al término del ensayo, con respecto a los valores iniciales, al formarse sulfatos y carbonatos de calcio, principalmente. Se detecta un ligero contenido en hierro en la sal en la que estaban inmersos los aceros A1 y T11 y disminuyen los µg/g de magnesio respecto a los valores iniciales al formar éste espinelas en el material, MgFe₂O₄ y MgCr₂O₄, principalmente.

Un especial comentario merece el porcentaje de humedad en la sal, el cual es menor también al término del ensayo que en los resultados encontrados en el análisis de la tabla 5. Tal efecto reduce el potencial corrosivo de la sal, a la vista de los resultados obtenidos.

Por último cabe reseñar el aumento del contenido en nitritos al darse reacciones de reducción de los nitratos constitutivos de la sal, siendo menores los valores en los aceros con mejores propiedades frente a la corrosión.

Simulación de condiciones de almacenamiento en centrales solares con receptor central de torre (550°C).

Los aceros ensayados a la temperatura de 550°C son los aceros inoxidables AISI 304 y 430, a fin de evaluar si a 550°C también se disminuye el potencial corrosivo de la sal binaria 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , mediante el tratamiento térmico previo al ensayo. La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros, durante 2000 horas de inmersión a 550°C y su comparación con la sal binaria sin tratamiento térmico previo al ensayo, se muestran en la figura 117.

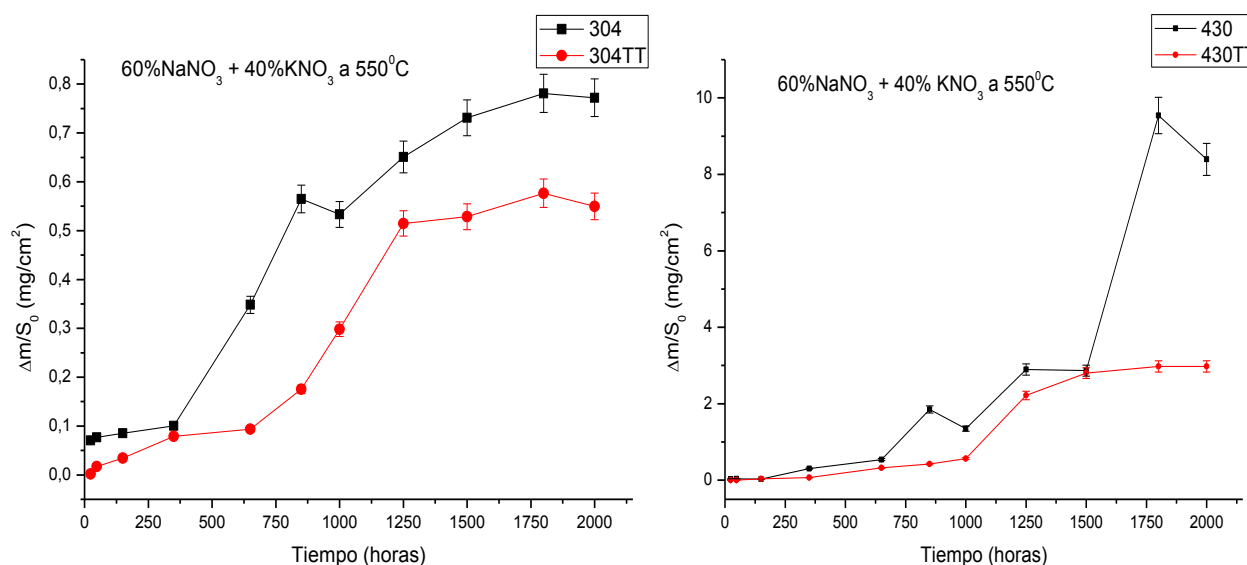


Figura 117: Análisis gravimétricos comparativos en aceros 304 y 430 respecto a los resultados obtenidos en la sal binaria con/sin tratamiento térmico

Ambos aceros inoxidables presentan una menor ganancia de masa tras realizar el tratamiento térmico en el medio de reacción.

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que en ellos ocurren y que justifiquen las ganancias de masa experimentadas.

Acero Inoxidable austenítico 304:

El aspecto superficial de la muestra AISI 304 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria con tratamiento térmico, aparece reflejado en la figura 118.

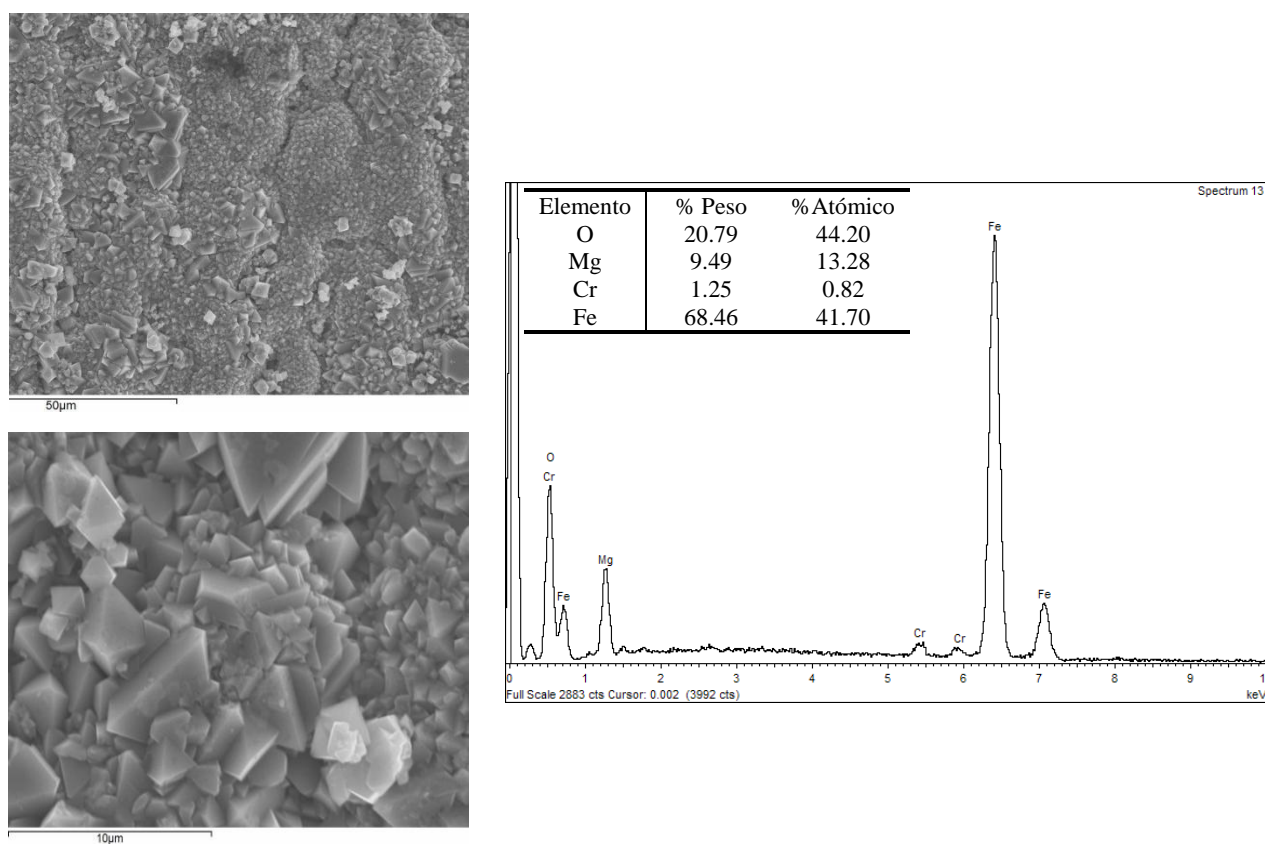


Figura 118: Aspecto superficial acero 304 en contacto con mezcla binaria TT

El aspecto superficial de la muestra presenta crecimiento de cristales, característicos de espinelas protectoras, las cuales serán identificadas en el análisis de rayos X. Las partículas más claras observadas en zonas puntuales del material presentan mayor contenido en magnesio.

El estudio transversal de la muestra, al término del ensayo, se observa en la figura 119.

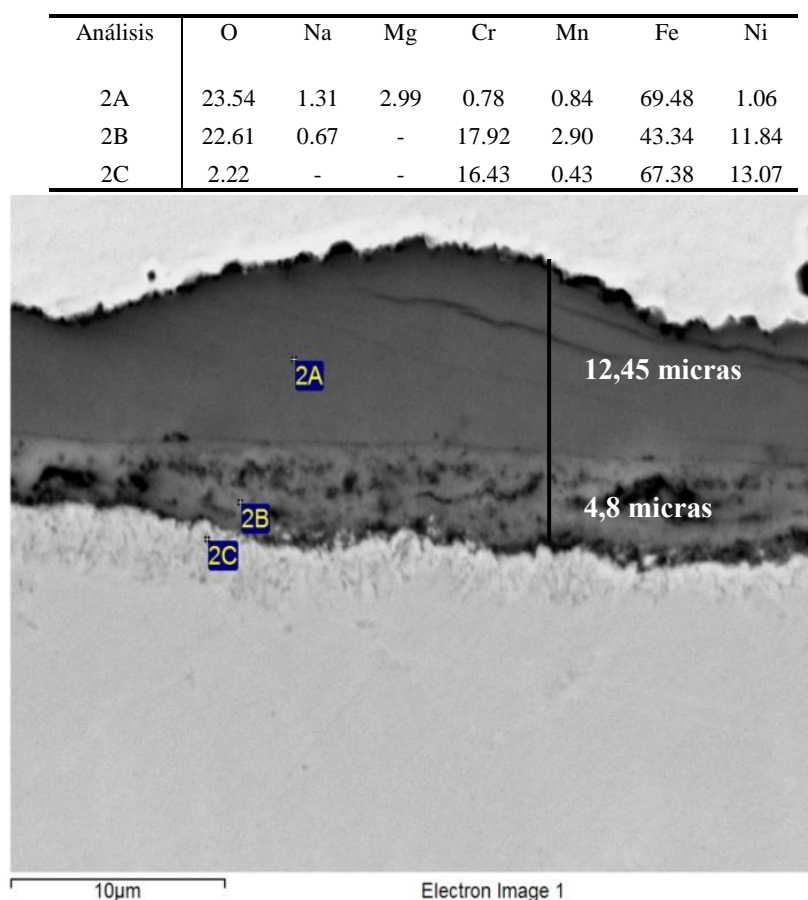


Figura 119: Estudio transversal acero 304 en contacto con sal binaria con tratamiento térmico a 550°C tras 2000 horas

El análisis EDX realizado en la muestra, en diferentes alturas de la capa de óxido, revela la diferente composición de las capas de óxido generada, destacándose la capa más próxima al material base (análisis 2B), la cual presenta mayor contenido en cromo, dotando al material de una capa protectora frente al medio corrosivo. Por encima de esta capa se detecta principalmente oxígeno y hierro (análisis 2A), con alguna impureza de la sal (sodio y magnesio).

Los productos de corrosión confirmados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 120.

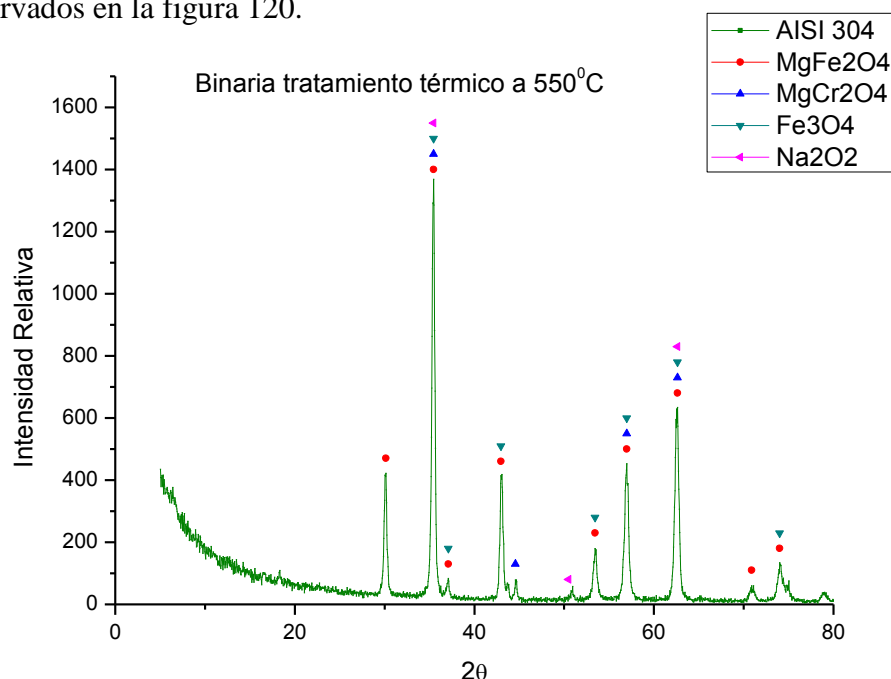


Figura 120: DRX acero 304 al término del ensayo

Se detectan como principales productos de corrosión los ya comentados magnetita y magnesioferrita, destacándose la mejora en la difusión del cromo (respecto a la sal binaria sin el tratamiento térmico previo al ensayo), formando una capa más compacta (4,8 micras) de espinela de magnesio MgCr_2O_4 . El análisis de rayos X realizado en la sal (figura 121) al término del ensayo detectó los siguientes productos de corrosión.

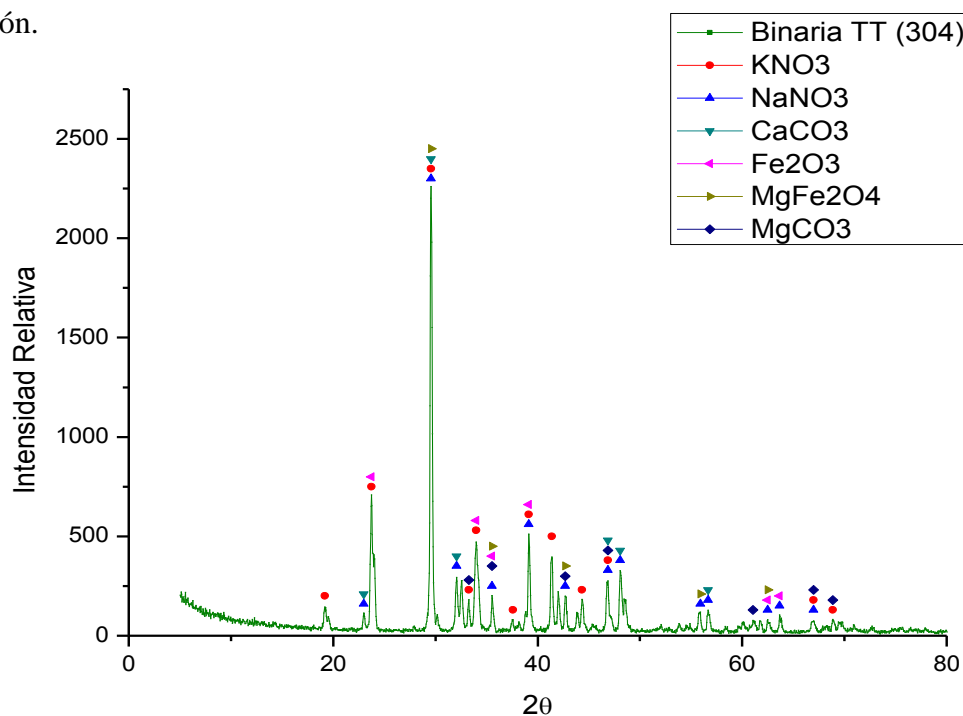


Figura 121: DRX sal binaria TT en contacto con acero304 al término del ensayo

Se detectan en la sal productos de corrosión desprendidos desde el material base (Fe_2O_3 , MgFe_2O_4), junto con la presencia de carbonatos de calcio y magnesio, insolubles en la sal.

Acero Inoxidable ferrítico 430:

El estudio gravimétrico, representado en la figura 117, revela una menor ganancia de masa para el acero ferrítico AISI 430, ensayado a 550°C , en contacto con la sal binaria tratada térmicamente, respecto a la estudiada sin dicho tratamiento previo. Se ha realizado un estudio microestructural del acero inmerso en la sal durante 2000 horas, a fin de elucidar dicho comportamiento.

El aspecto superficial de la muestra AISI 430 tras 2000 horas de exposición en la mezcla binaria con tratamiento térmico, aparece reflejado en la figura 122.

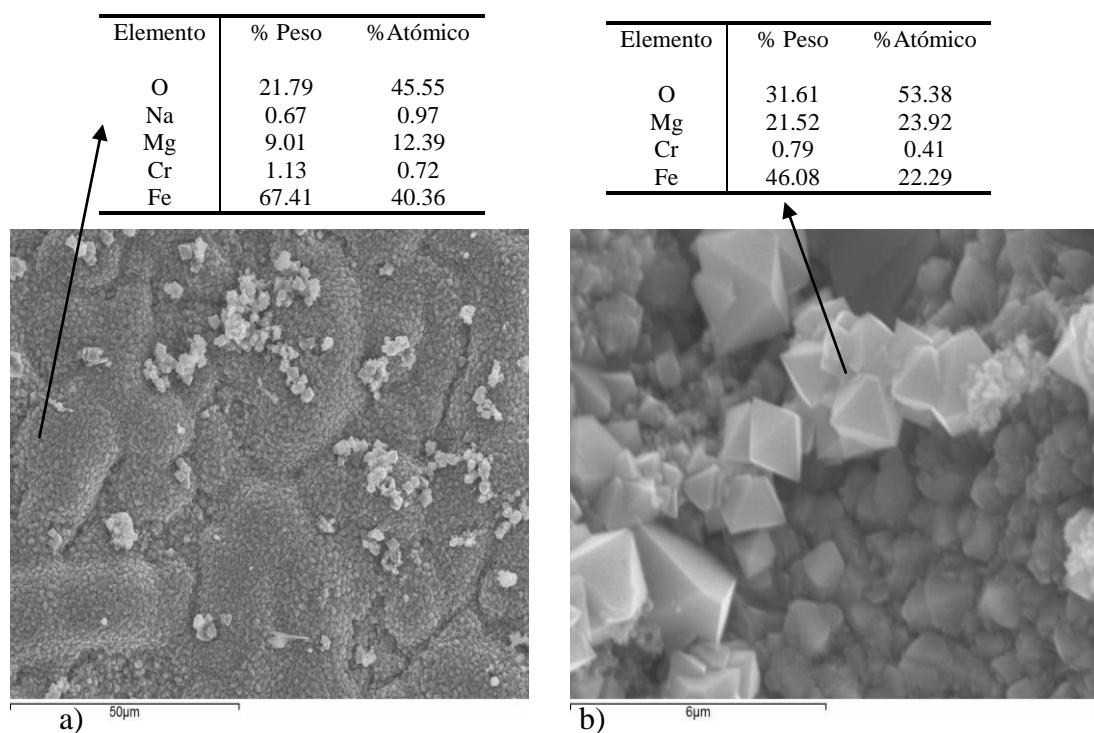


Figura 122: a) Estudio superficial de acero 430 a 550°C en contacto con sal binaria TT tras 2000 horas de ensayo b) ampliación

La superficie del acero presenta un crecimiento homogéneo de cristales con contenido en magnesio, hierro y oxígeno, principalmente. Junto con estos elementos se ha detectado un pequeño contenido en cromo, el cual se encuentra en zonas más internas de la capa de oxidación. La imagen 122 b) a más aumentos, se centra en los crecimientos de partículas más claras presentes en la superficie del material, cuyo análisis EDX revela un mayor contenido en magnesio.

En este caso, no se han detectado desprendimientos de capa en el estudio superficial de la muestra, comprobándose el mejor comportamiento de este acero en la sal binaria tratada térmicamente previo al ensayo. El estudio transversal de la muestra, al término del ensayo, se observa en la figura 123.

Análisis	O	Na	P	Ca	Cr	Fe	Ni
1A	22.67	2.83	25.14	0.30		44.69	4.36
1B	20.53	0.64			7.04	71.35	0.44
1C	13.81	1.71	16.07	1.37	7.15	55.65	4.24

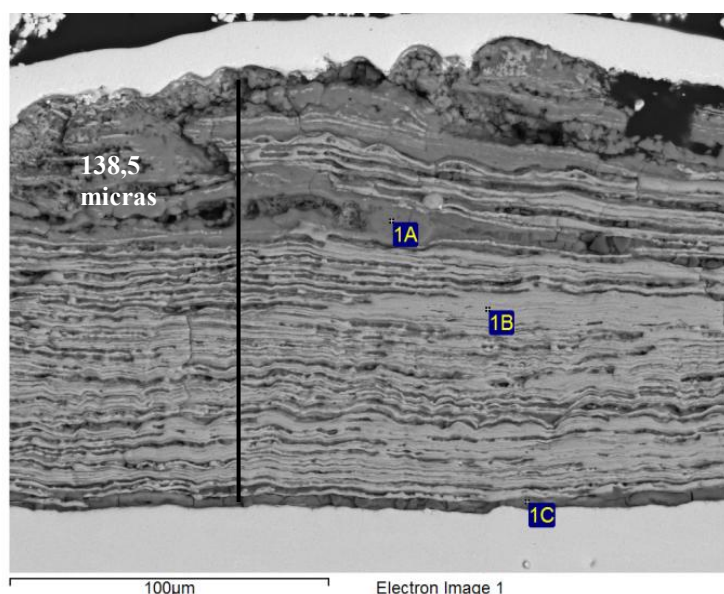


Figura 123: Corte transversal del acero 430 en contacto con sal binaria TT tras 2000 horas de ensayo

La capa presenta un aspecto poroso, con forma laminar y diferentes contenidos en cromo a lo largo de la misma. El análisis EDX realizado revela que cada banda formada presenta diferentes contenidos en cromo, alternando capas ricas en cromo (más claras, 1B) con capas sin contenido en cromo (más oscuras, análisis 1A).

Este comportamiento difiere de lo encontrado para el acero austenítico AISI 304, el cual generaba una capa compacta de espinela protectora de cromo en la parte más próxima del material (figura 119).

Este efecto se debe a la formación de canales preferenciales para la difusión del cromo en zonas puntuales del material, confirmándose la hipótesis del autor R. Bradshaw [241], los cuales también detectaron este crecimiento alterno de capas de cromo en el medio salino estudiado.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 124.

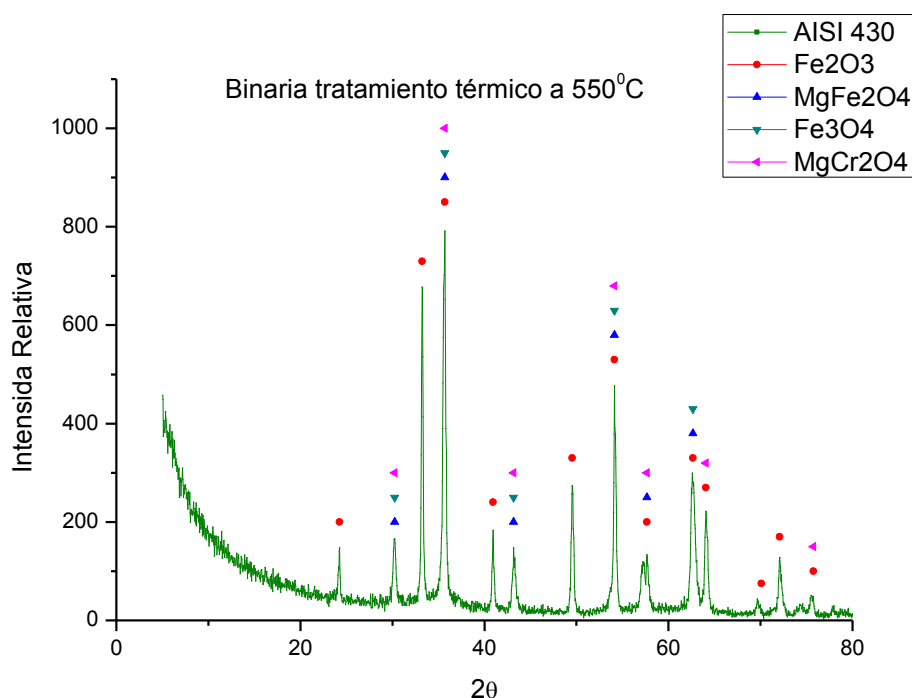


Figura 124:DRX realizado en acero 430 al término del ensayo

Se obtienen como productos de corrosión la hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y magnesioferrita (MgFe_2O_4), detectándose MgCr_2O_4 como espinela protectora en el material.

La mejora en el comportamiento frente a la corrosión en los aceros inmersos en la sal con tratamiento térmico se debe a que, como se ha comentado anteriormente, la reacción de reducción de nitratos se dan más lentamente, influenciada por una mayor movilidad de los iones insolubles de la sal.

Un claro ejemplo se encuentra en el hecho de que en los procesos estudiados con mejoras de la corrosión, la espinela protectora formada en el material es MgCr_2O_4 , mejorándose la difusión del cromo hacia fuera del material, viéndose reducido el movimiento de los iones hierro, para formar esta especie protectora y por lo tanto perdiéndose menos material del acero.

El análisis de rayos X realizado en la sal en la que se encontraba inmersa la probeta de acero 430 se muestra en la figura 125.

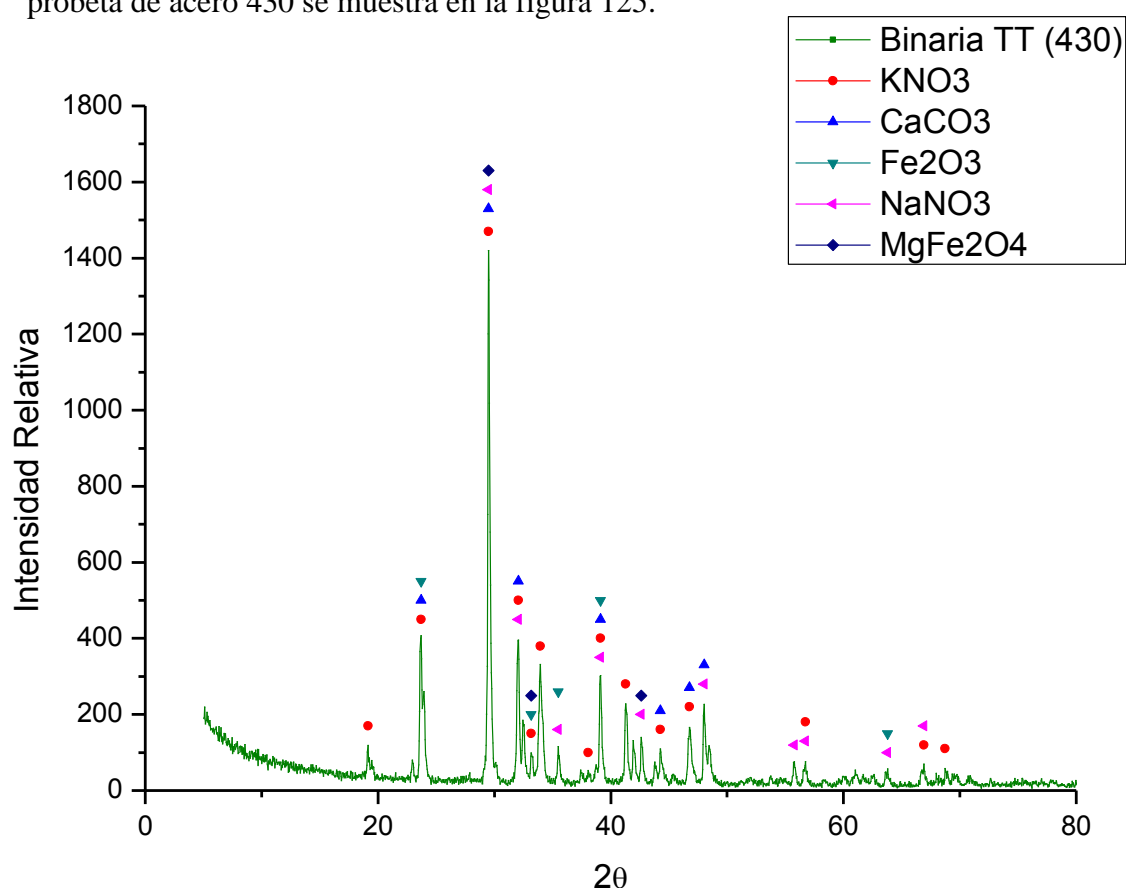


Figura 125: DRX realizado en sal binaria con tratamiento térmico en contacto con acero 430

Al término del ensayo se detectan inmersos en la sal productos de corrosión desprendidos desde el material (hematita y magnesioferrita), como era de esperar a la vista del aspecto laminado observado en la capa y el espesor metalográfico de ésta.

En la tabla 9 se muestran los resultados de los análisis químicos realizados en la sal al término del ensayo.

Los análisis químicos realizados en la sal al término del ensayo se detallan en la tabla 9.

Tabla 9: Análisis químico realizado en la sal tras 2000 horas.

Parámetro	Valores Iniciales	Sal 304	Sal 430
Cl ⁻ (%)	0,2932	0,31	0,34
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1189	1102	1331
Ca (µg/g)	73	33	55
Cr (µg/g)	<1	12	73
Fe (µg/g)	<1	2,4	3,0
Mg (µg/g)	470,6	151	336
Humedad (%)	0,0268	0,025	0,035
NO ₂ ⁻ (µg/g)	24,42	18527	20089

Los valores obtenidos para el calcio, cloro y magnesio, no presentan una variación destacable respecto a los índices obtenidos en la sal en ausencia del tratamiento térmico, hallándose una disminución significativa en el contenido en hierro y cromo, al mejorarse el comportamiento frente a los valores obtenidos en estos parámetros en los análisis realizados en la sal sin tratamiento térmico (tabla 6). El contenido en nitritos y sulfatos también se reduce en esta sal pretratada, encontrándose una menor reducción de nitratos respecto al contenido de insolubles en la sal.

Por lo tanto, también se mejora el comportamiento frente a la corrosión en las sales tratadas térmicamente a 550°C, manteniéndose el porcentaje de humedad muy próximo a los valores iniciales durante las 2000 horas de ensayo.

6.2.2 Discusión de resultados

Se ha realizado un amplio estudio de la sal actualmente usada en las centrales solares de concentración, ya que hasta la fecha todas las investigaciones han tomado como referencia los trabajos realizados en los laboratorios Sandia (USA), llevadas a cabo por R. Bradshaw en la década de los 90. Tales estudios establecen las bases de la química de los nitratos en funciones de almacenamiento de energía, pero dichos resultados necesitan una revisión al usarse sales comerciales en la tecnología actual, las cuales contienen impurezas que, como se ha visto en la presente tesis, interfieren en las reacciones en las sales fundidas.

El estudio térmico realizado en la sal binaria 60%NaNO₃ + 40% KNO₃ determina un punto de fusión de 221,04°C, previa detección de las transiciones orden-desorden presentes en la sal, las cuales han sido convenientemente discutidas en la introducción teórica.

La estabilidad térmica de la sal y la capacidad calorífica obtenidas, fueron 588,5°C y 1,48J/g °C, respectivamente, valores en concordancia con los rangos aportados por la bibliografía [48, 213]. Adicionalmente se han realizado análisis de impedancia electroquímica para obtener una idea de la conductividad eléctrica de la sal. La resistividad de la sal oscila en torno a 3Ω en el rango de temperaturas de 300-500°C.

El estudio se completa con ensayos de corrosión a elevada temperatura, simulando condiciones de uso en centrales solares con colectores parabólicos (390°C), en contacto con aceros al carbono y de bajo contenido en cromo, y de receptor central de torre (550°C), con aceros inoxidables.

En la siguiente tabla se resumen las ganancias de masa gravimétricas, así como los espesores metalográficos obtenidos.

Tabla 10: Parámetros metalográficos obtenidos en la sal binaria 60%NaNO₃+40%KNO₃

Parámetro	390°C			550°C			
	A1	T11	T22	304	430	316	OC-4
$\Delta m/S_0$ (mg/cm ²)	10	8	2	0,9	9	0,9	0,3
Espesor Metalográfico (micras)	221,6	58,07	16,2	11,4	264,13	5,32	3,08
DRX	MgFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ MgO	Fe ₃ O ₄ MgCr ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄ Fe ₂ O ₃ (K,Na)CrO ₄ MgO	MgFe ₂ O ₄ FeCr ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ FeCr ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄ MgCr ₂ O ₄ MgO	MgFe ₂ O ₄ FeCr ₂ O ₄ MgCr ₂ O ₄ Al ₂ O ₃

Se ha realizado un tratamiento térmico en las sales previo al ensayo, con el objetivo de reducir el potencial corrosivo de estas, impidiendo que los intermedios de reacción generados en presencia de humedad se vean reducidos (reacciones 26 y 27), disminuyéndose el porcentaje de humedad de 0,078 a 0,027. De forma análoga se construye la siguiente tabla con los resultados obtenidos.

Tabla 11: Parámetros metalográficos obtenidos en la sal binaria 60%NaNO₃+40%KNO₃ con tratamiento térmico

Parámetro	390°C			550°C	
	A1	T11	T22	304	430
$\Delta m/S_0$ (mg/cm ²)	3	3,5	0,7	0,55	3
Espesor Metalográfico (micras)	45,88	50,61	2,69	12,45	138,5
DRX	MgFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ MgO Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ MgCr ₂ O ₄ MgFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ Fe ₃ O ₄ MgCr ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄ MgCr ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄	MgFe ₂ O ₄ Fe ₂ O ₃ MgCr ₂ O ₄ Fe ₃ O ₄

Como se observa en las tablas 9 y 10, la corrosión se ve disminuida considerablemente en las sales pretratadas térmicamente, formándose MgCr₂O₄ como compuesto protector en las dichas sales.

Es importante destacar la formación de esta espinela protectora ya que el magnesio procede de la sal, es decir, presenta mayor concentración en la zona más externa del material, por lo que si se están formando estos compuestos, se intuye que la difusión del cromo se da en toda la capa de oxidación (no limitándose a la zona más próxima a éste), dotando al acero de una capa de protección en todo el espesor de la misma.

Los resultados obtenidos en esta sal binaria se han tomado como referencia para evaluar el comportamiento de las nuevas formulaciones de las sales estudiadas a continuación.

6.3 Mezcla ternaria 40%NaNO₂ + 7% NaNO₃ + 53%KNO₃

Como se ha comentado en la introducción teórica, otra de las sales analizadas como referencia en la presente tesis es la mezcla ternaria Hitec 40%NaNO₂+ 7%NaNO₃+53%KNO₃. G. Picard [111], desarrolló el estudio de esta mezcla, encontrando un punto de fusión de la misma de 140°C y un valor de Cp de 1,56 KJ/ Kg °K.

Como consecuencia de las buenas propiedades obtenidas, esta mezcla ternaria fue elegida como fluido almacenador de energía en la planta solar experimental THEMIS en Francia en la década de los 80 [242, 243].

Sin embargo, el problema de dicha mezcla reside en la necesidad de proteger la muestra, por encima de 350°C, con gas inerte, para prevenir la oxidación de los nitritos mediante el oxígeno del aire, cambiándose la composición de la mezcla y variándose por tanto sus propiedades. Esta es la principal razón por la cual no se ha apostado actualmente por el uso de esta sal en plantas solares termoeléctricas. Pese a ello y dado el potencial de la mezcla se han evaluado sus propiedades, formulándose dicha mezcla con sales comerciales.

6.3.1 Caracterización térmica de la sal

Del mismo modo que en la mezcla binaria 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , se ha realizado un estudio físico-químico de la mezcla ternaria de nitrito.

En la figura 126 se muestran las curvas térmicas de los componentes constitutivos de la mezcla ternaria estudiada en este apartado.

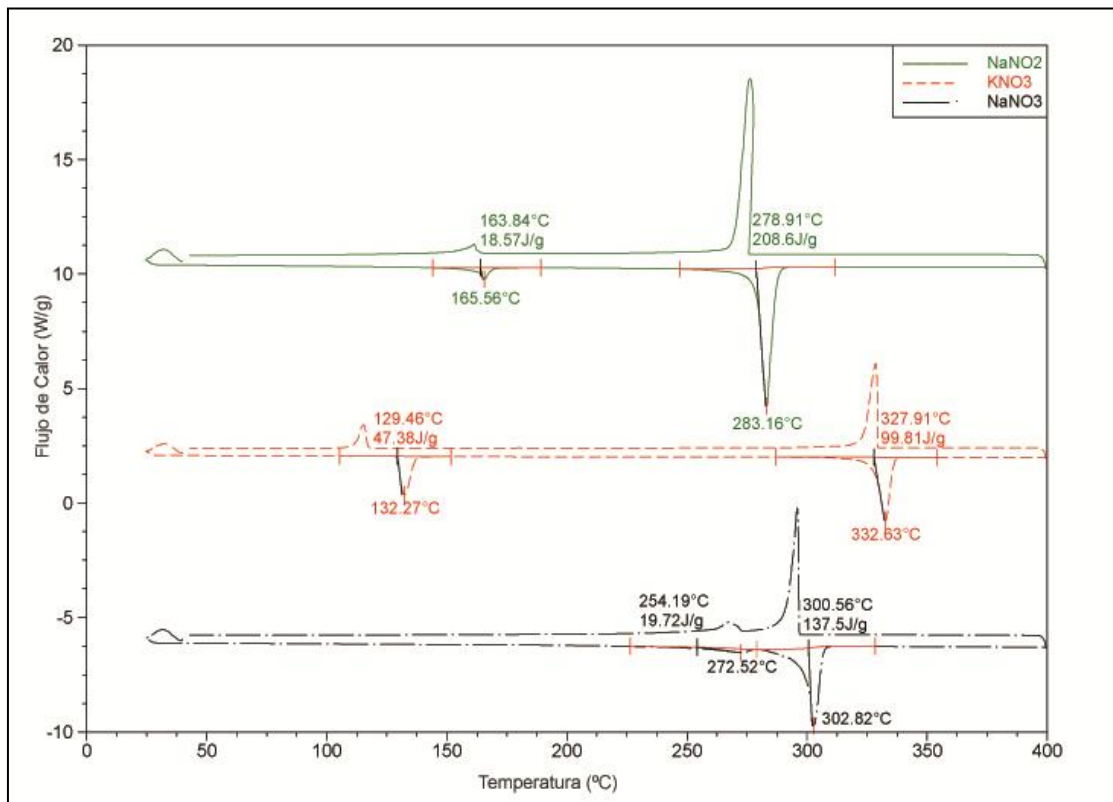


Figura 126: Análisis térmico DSC de los componentes usados en mezcla ternaria de nitrito

La curva térmica en verde corresponde al nuevo componente introducido en la mezcla (NaNO_2), obteniéndose la transición λ , ya observada en el NaNO_3 , a menor temperatura ($165,56^\circ\text{C}$) y la correspondiente fusión a $283,16^\circ\text{C}$.

El estudio realizado para la mezcla ternaria (figura 127), realizado a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmosfera inerte de nitrógeno (figura 127) detecta una eliminación del contenido de agua en la sal a $94,05^\circ\text{C}$, observándose la transición correspondiente a la fusión de la mezcla a $142,24^\circ\text{C}$, coincidiendo con el valor obtenido por T. Bauer [244].

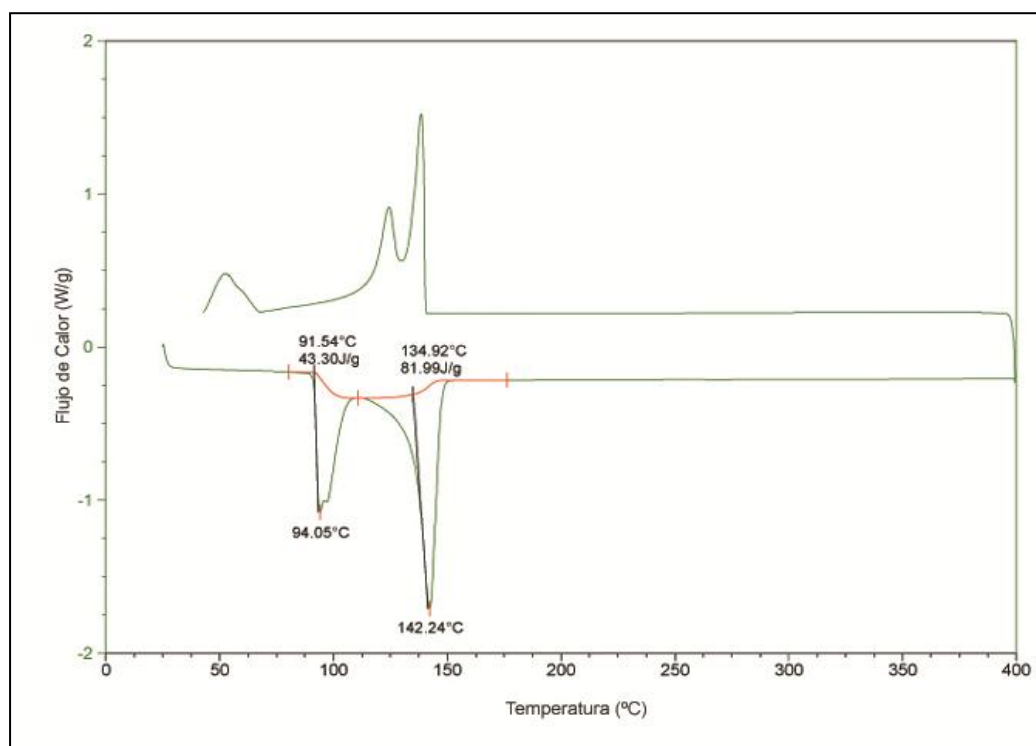


Figura 127: Señal DSC para la mezcla ternaria de nitrito

La entalpía de fusión necesaria para la mezcla ternaria $40\%\text{NaNO}_2 + 7\%\text{NaNO}_3 + 53\%\text{KNO}_3$ es de $81,99\text{ J/g}$.

La curva de enfriamiento indica que la solidificación del material ocurre en el mismo rango de temperaturas, solapándose en este caso con la condensación del agua presente en la muestra, la cual no ha sido liberada al realizarse el ensayo en crisoles herméticos.

El estudio de la descomposición térmica realizado mediante TGA a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en atmosfera inerte de nitrógeno se observa en la figura 128.

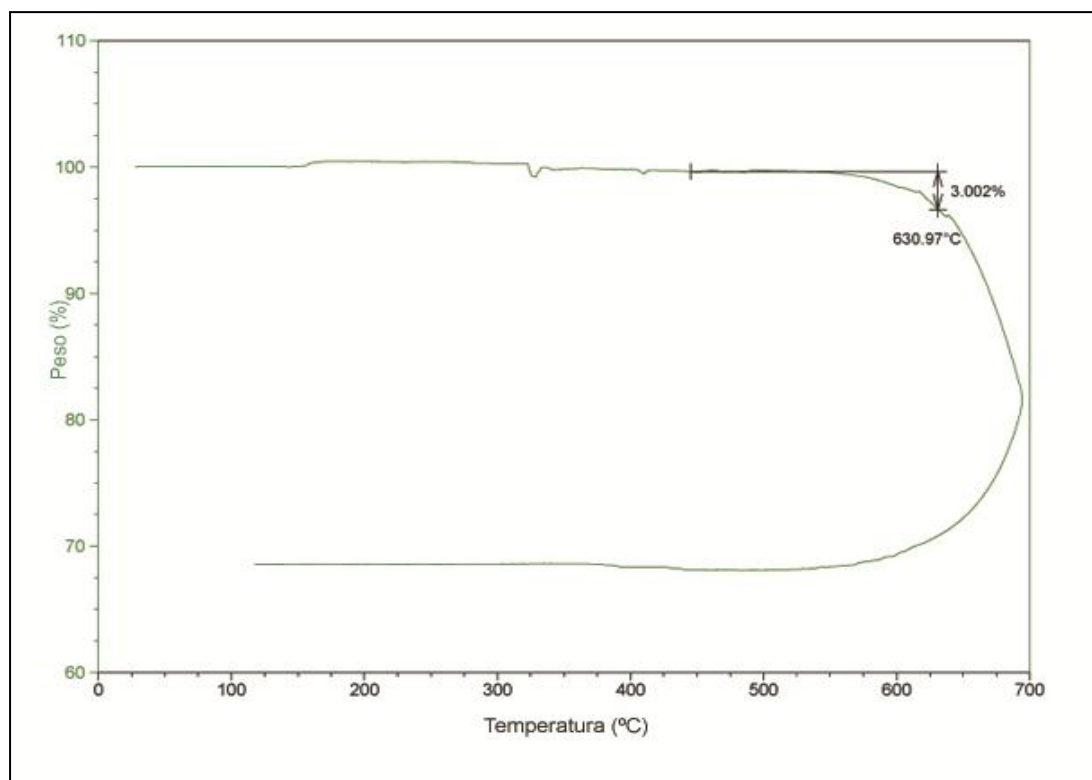


Figura 128: TGA obtenido para la sal ternaria de nitrito

La temperatura máxima, fijada cuando la mezcla pierde un 3% en peso, es la mayor alcanzada en la presente tesis, llegando a $630,97^{\circ}\text{C}$. Es importante destacar que el estudio termogravimétrico realizado, se lleva a cabo en atmosfera inerte por lo que al no estar en contacto con el oxígeno atmosférico se mantienen la composición de la mezcla igual que al comienzo del ensayo.

En la experiencia comercial realizada en Francia (años 80), se observó la oxidación de los nitritos por contacto con la atmosfera, variándose dicha composición ternaria, viéndose empeorados los valores de estabilidad térmica de la sal. Pese a ello, esta central de 10MWh, instauró los pilares de la tecnología solar de concentración, validándose su diseño estructural y la viabilidad comercial. Actualmente sigue siendo utilizada como planta piloto experimental en el centro de investigación solar PROMES-CNRS en Perpignan (Francia) [245].

Se ha realizado una observación del aspecto de la sal a diferentes temperaturas, manteniéndose dicha estabilización de la temperatura durante 2 horas. El aspecto visual encontrado se muestra en la figura 129:

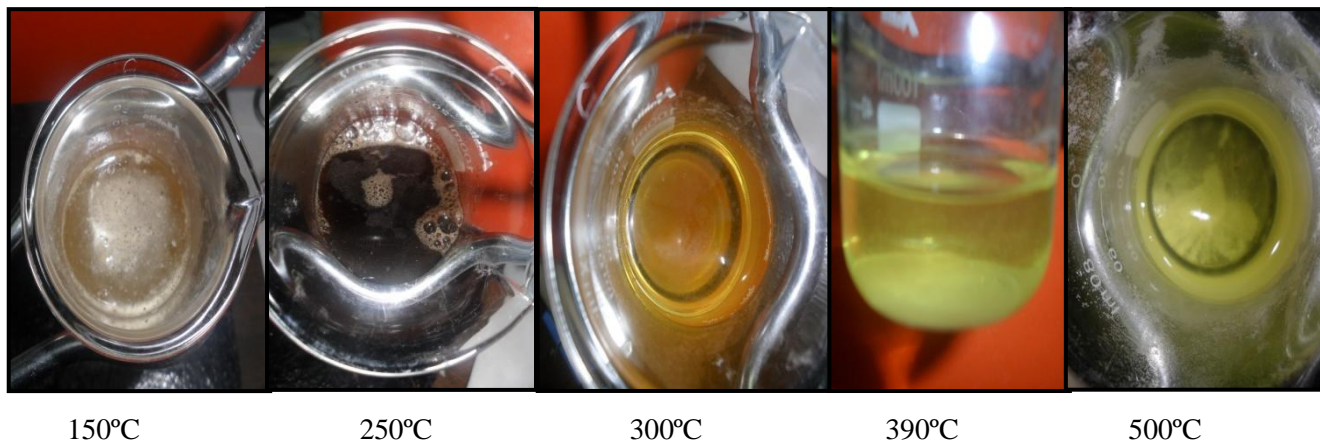


Figura 129: Aspecto visual de la mezcla ternaria de nitrito a 150, 200, 300, 390 y 500°C

Al realizarse este ensayo en un horno abierto a la atmosfera, el aspecto visual de la mezcla está influenciado por la presencia de oxígeno atmosférico, observándose a 250°C un color oscuro en la mezcla, característico de los procesos de reducción y oxidación en los nitratos presentes. A medida que se aumenta la temperatura en la mezcla, ésta se torna a más cristalina, observándose cierta precipitación de algún sólido (óxidos de sodio y potasio, generalmente), comprobándose la variación en la descomposición térmica de la mezcla al oxidarse los nitritos presentes en ella.

Otro parámetro analizado mediante análisis térmico y de gran importancia en la aplicación solar de las sales, al almacenar éstas la energía, es la capacidad calorífica. Este parámetro se obtiene mediante DSC modulado a la temperatura de almacenamiento en las centrales solares con colectores cilindro parabólicos, es decir, 390°C.

El resultado obtenido para la mezcla ternaria de nitrato se observa en la figura 130.

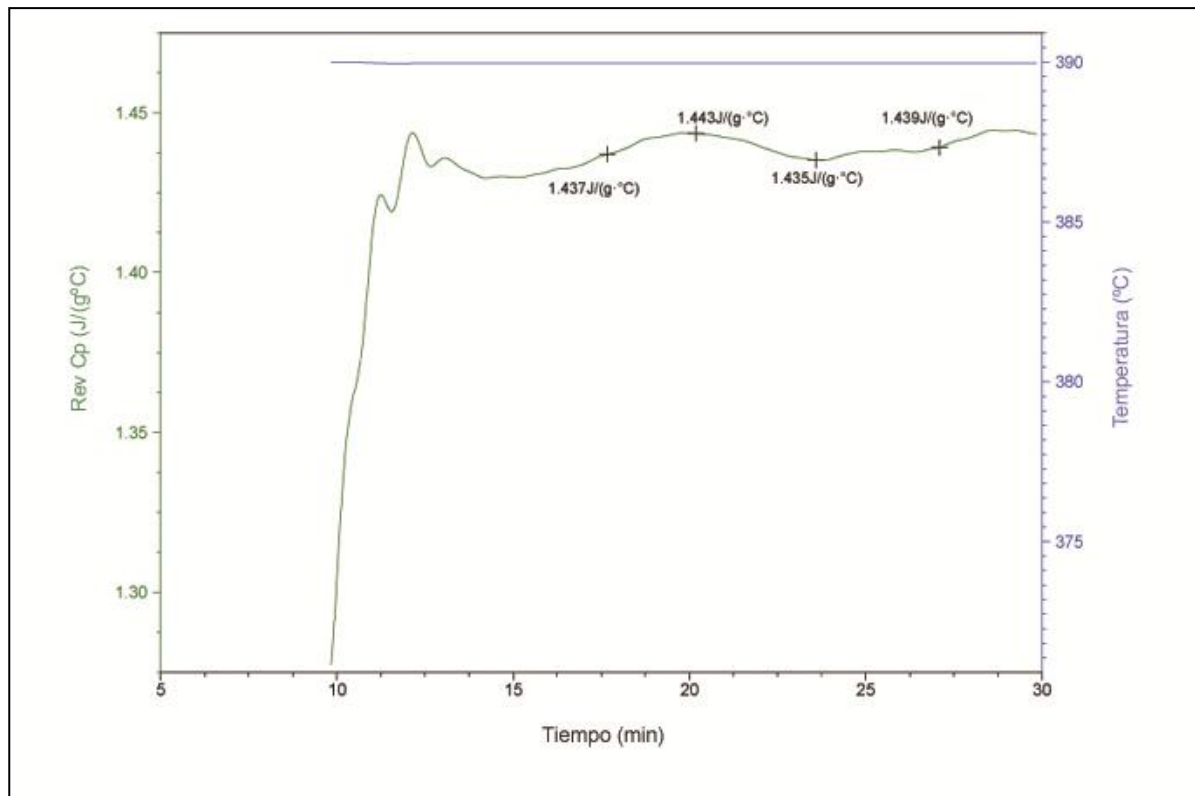


Figura 130: Capacidad calorífica obtenida mediante MDSC en la mezcla ternaria de nitrato a 390°C

El valor obtenido para este fluido es 1,439 J/g °C, el cual es inferior al valor referenciado por G. Picard [111].

Viscosidad:

La viscosidad de la mezcla sólida, llevada a cabo en el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT), es otro parámetro de gran interés comercial ya que la sal debe fluir correctamente por las conducciones del campo de heliostatos captando la radiación solar.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 131, para una velocidad de cizalla de 10 a 100 s^{-1} .

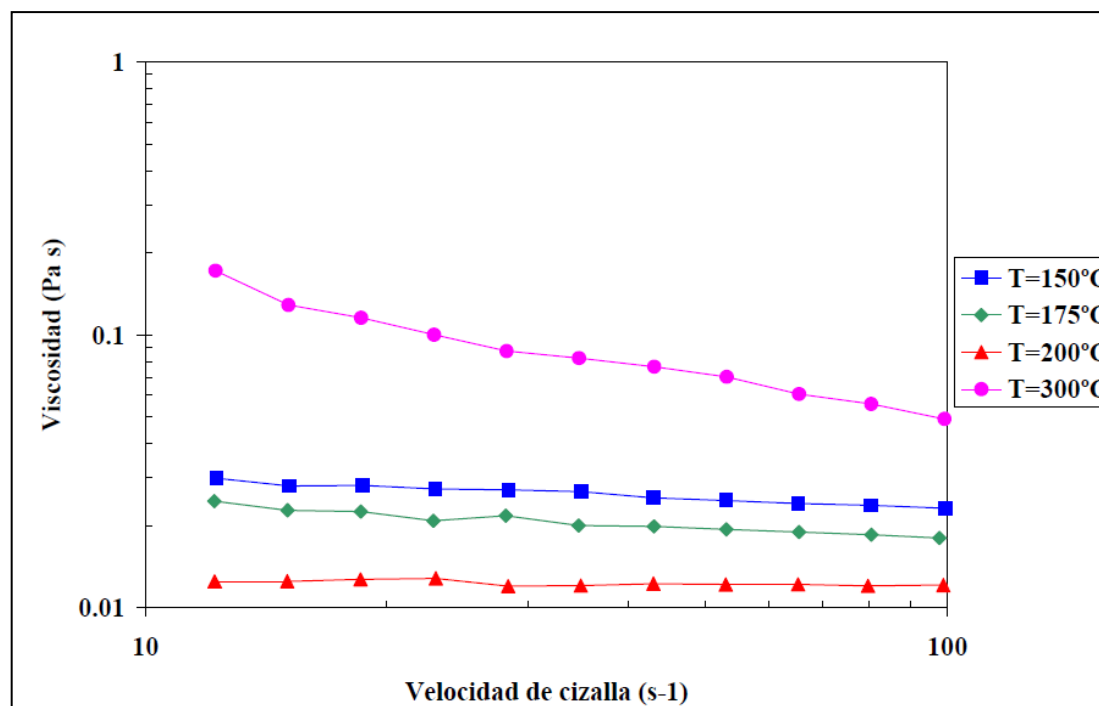


Figura 131: Viscosidad obtenida en la mezcla ternaria de nitrito en el rango de temperaturas 150-300°C.

De acuerdo con las curvas de viscosidad presentadas en la grafica se comprueba que para la mayoría de los casos este valor corresponde al valor de viscosidad newtoniana (viscosidad independiente de la velocidad de cizalla), tomándose como los valores más representativos los obtenidos a la máxima velocidad de cizalla ($100s^{-1}$).

Tabla 12: Viscosidades obtenidas a diferentes temperaturas para la sal ternaria de nitrito.

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa s)	Viscosidad (cP)
150	0,023	23
175	0,017	17
200	0,012	12
300	0,049	49

La mezcla de nitritos estudiada no presenta valores altos de viscosidad, ya que presenta buena fluidez incluso a temperaturas próximas al punto de fusión ($150^{\circ}C$).

A la temperatura de 300°C se obtiene un valor para la viscosidad más elevado que a bajas temperaturas. Este comportamiento se explica por la variación en la composición de la mezcla en función de la temperatura, ya que a 300°C la composición de los nitritos presentes en la mezcla ha cambiado, oxidándose a nitratos, ya que el estudio se ha realizado en un reómetro abierto a la atmosfera

Conductividad eléctrica mediante EIS:

Se han realizado medidas de impedancia mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de saber la resistencia eléctrica del electrolito líquido, que en este caso es una sal fundida. Las temperaturas de análisis para la sal ternaria de nitrito son 150, 200, 300, 390 y 500°C, cuyos valores obtenidos mediante los diagramas de Nyquist individualmente, permiten construir la grafica 132, en la que se muestra la evolución de la resistividad de la sal a lo largo de la temperatura.

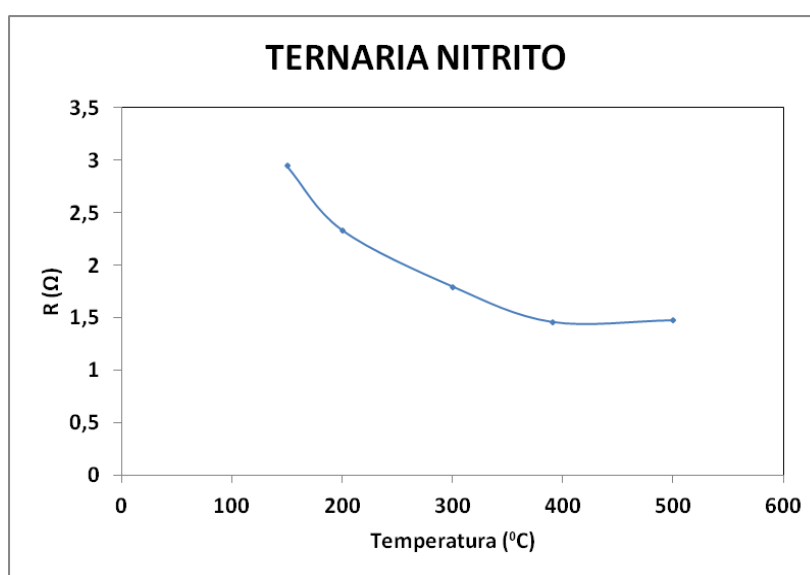


Figura 132: Resistividad del electrolito frente a la temperatura en la sal ternaria de nitrito.

Los valores obtenidos para la resistividad en la sal van disminuyendo progresivamente respecto a la temperatura, manteniéndose en torno a 1,5 Ω en 390 y 500°C.

6.3.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura

Los aceros testados en el medio salino a 390°C son aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas. La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros se muestra en la figura 133.

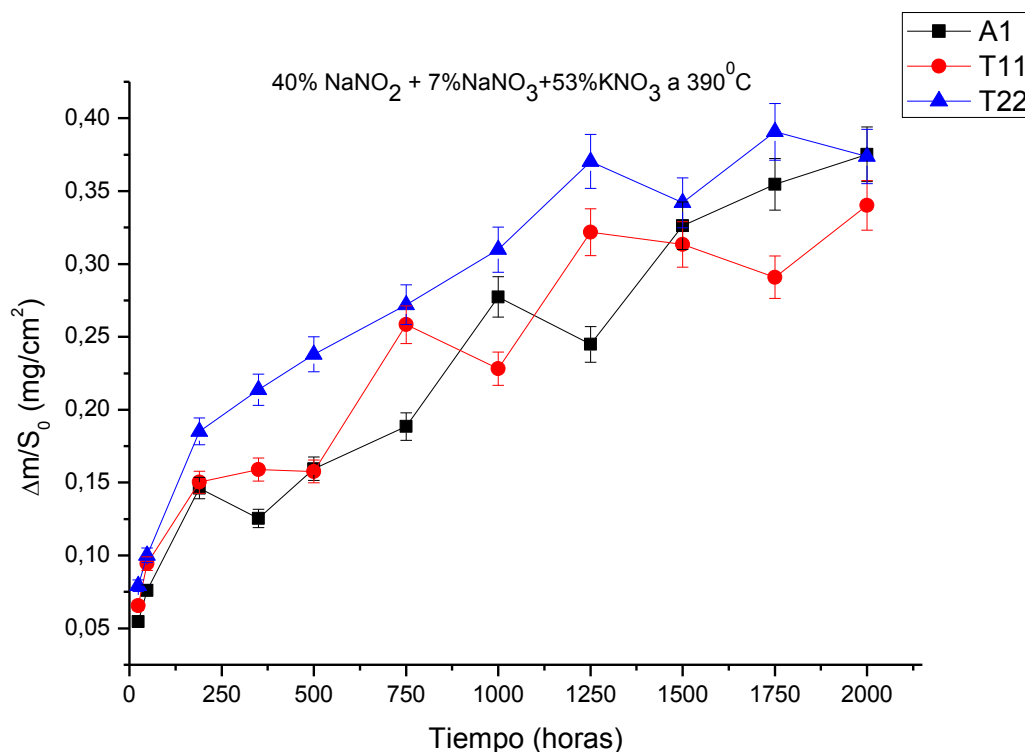


Figura 133: Curva gravimétrica obtenida en los aceros en contacto con la sal ternaria de nitrato a 390°C durante 2000 horas de ensayo.

Todos los aceros ensayados en el medio salino muestran un comportamiento similar frente a la corrosión, alcanzándose ganancias de masa en torno a 0,37 mg/cm².

A continuación se va a realizar un estudio individual para cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que ocurren en ellas y que justifican las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1:

La superficie del acero al término de las 2000 horas de ensayo muestra el siguiente aspecto (figura 134).

Análisis % Peso	O	Mg	Ca	Fe
Q5-1	39.52	13.38	3.90	43.19
Q5-2	37.95	22.75	6.73	32.57
Q5-3	41.43	23.32	0.83	34.42

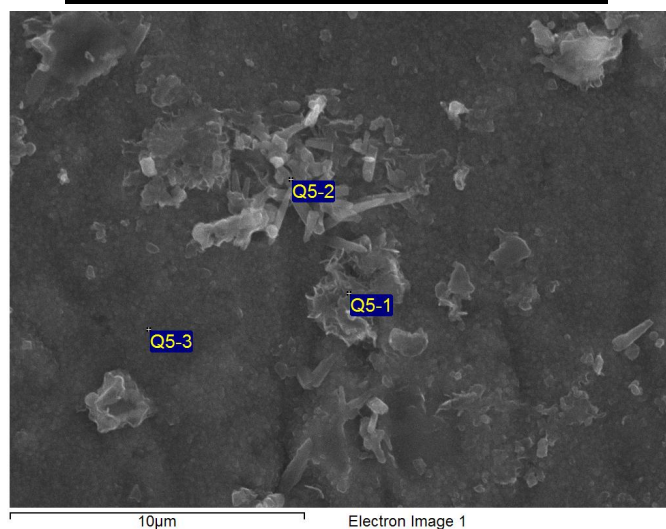


Figura 134: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria de nitrito durante 2000 horas

El aspecto superficial de la muestra presenta una ligera capa homogénea de corrosión con contenido en oxígeno y hierro, junto con la formación de pequeñas agujas (con mayor contenido en calcio, análisis Q5-2) y partículas más amorfas, con detección de magnesio y calcio (Q5-1). El estudio del corte transversal de la muestra, al término del ensayo, se observa en la figura 135.

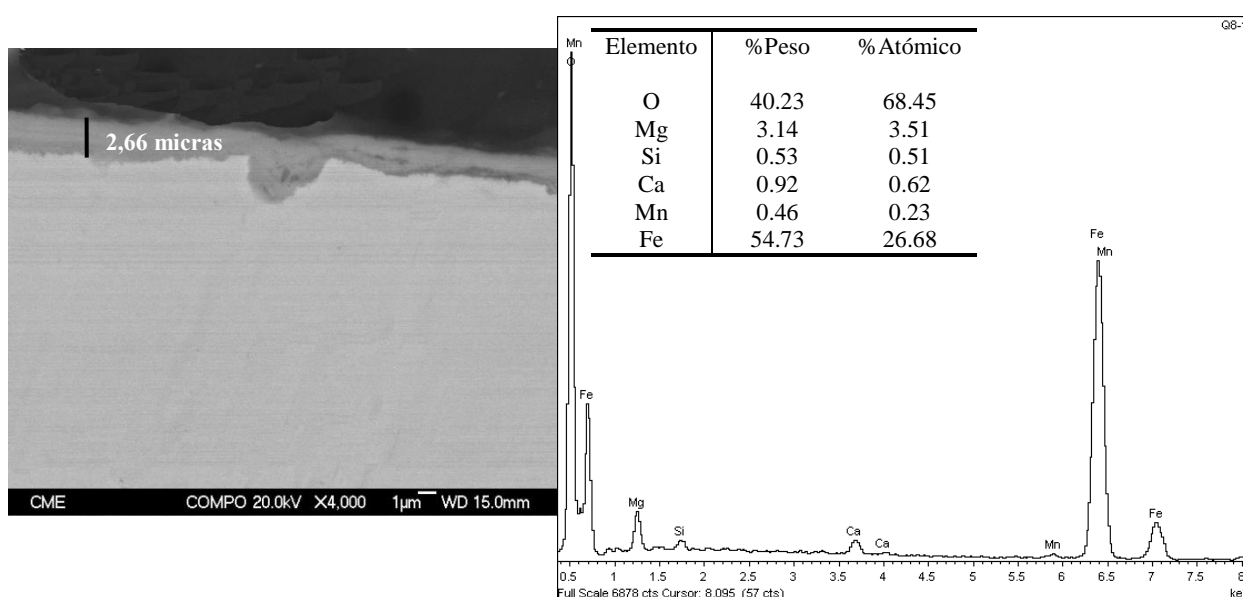


Figura 135: Estudio transversal del acero A1 a inmerso en sal ternaria de nitrito a 390°C

El acero presenta un buen comportamiento frente a la corrosión, alcanzándose un espesor de capa de 2,66 micras y cuyo análisis EDX revela como elementos principales, hierro, oxígeno y magnesio.

El estudio mediante rayos X determinó la presencia de los siguientes productos de corrosión, observados en la figura 136.

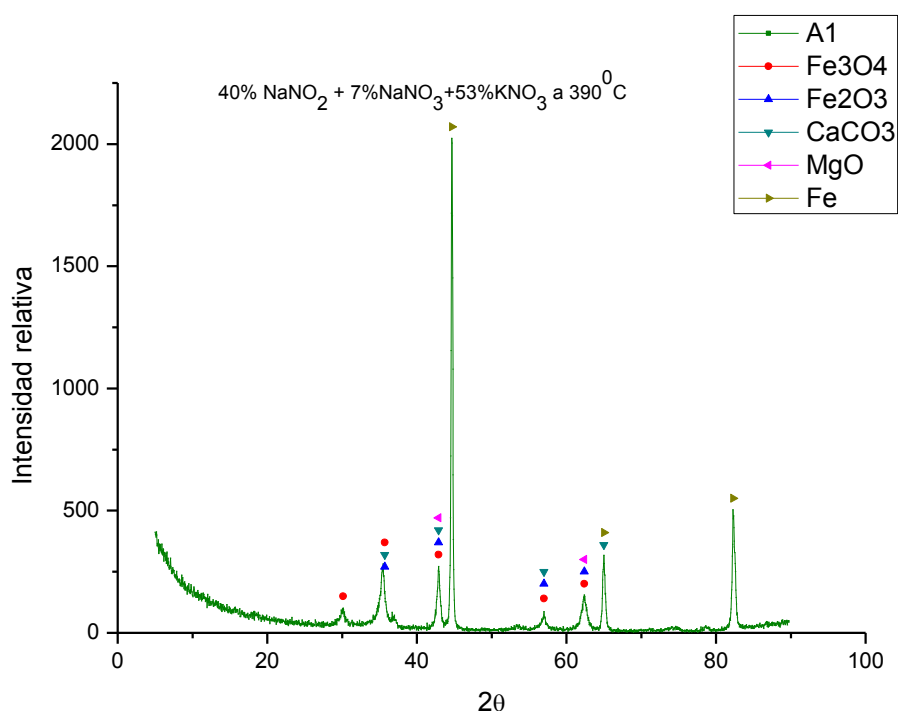


Figura 136: DRX acero A1 al término del ensayo de corrosión

Se detectan hematita y magnetita, como productos de corrosión formadores de la capa de óxido, encontrándose contenidos en MgO y CaCO₃, procedentes de las impurezas de la sal y cuya formación se lleva a cabo en la superficie del acero, explicando las concentraciones detectadas en el estudio superficial de la muestra (figura 134).

La capa de corrosión formada al término del ensayo (2000 horas) presenta un espesor de 2,66 micras, en la cual se encuentran Fe₂O₃ y MgO, los cuales no han interaccionado (hasta el momento) formando MgFe₂O₄, producto que se ha detectado en anteriores análisis por encima de las 5 micras de espesor.

La formación preferencial de Fe_2O_3 en este medio de reacción fue estudiada por Picard et al. [246], los cuales relacionaron la formación de estos óxidos con los valores de P_{O_2} de la sal.

Estos niveles influyen en la naturaleza pasivante de las capas de oxidación, así como en su correspondiente cinética.

Los autores establecen un diagrama de equilibrio (fig 137) entre los óxidos y nitruros de hierro.

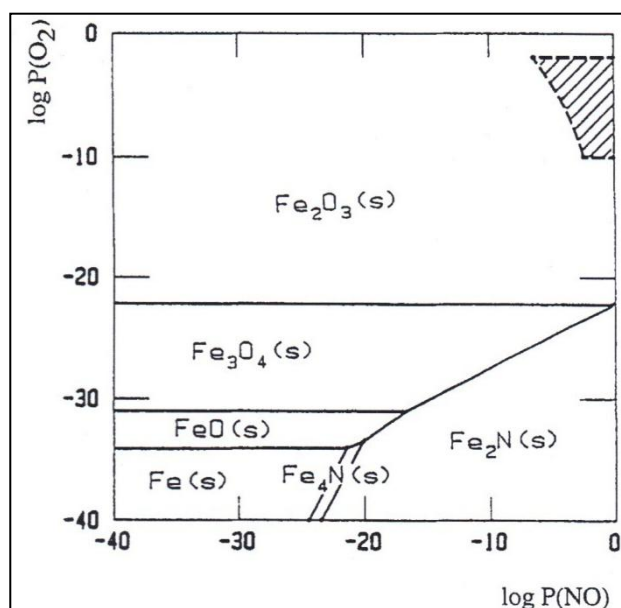
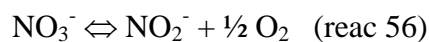


Figura 137: Diagrama de equilibrio de nitruros y óxidos de hierro

Estos diagramas han sido contruidos basándose en las constantes termodinámicas de las reacciones:



Acero T11

La superficie del acero al término de las 2000 horas de ensayo muestra el siguiente aspecto (figura 138).

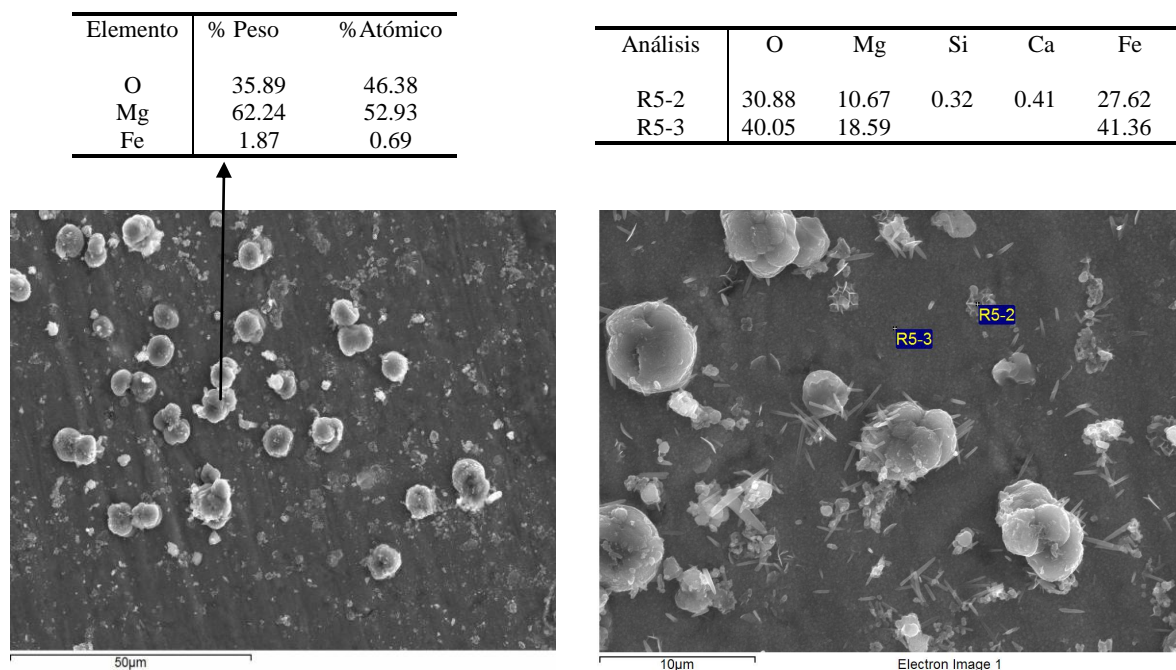


Figura 138: Análisis superficial del acero T11 en contacto con la sal ternaria de nitrito durante 2000 horas

El estudio superficial del acero T11 muestra una capa de oxidación compuesta por magnesio, hierro y oxígeno (análisis R5-3), en la cual se adhieren dos tipos de partículas, unas pequeñas con forma de agujas y con contenido en calcio (R5-2), y otras esféricas de mayor tamaño con alto contenido en oxígeno y magnesio.

El análisis transversal de la muestra (figura 139) muestra un espesor metalográfico de 7,05 micras, con detección de hierro y oxígeno prácticamente en su totalidad.

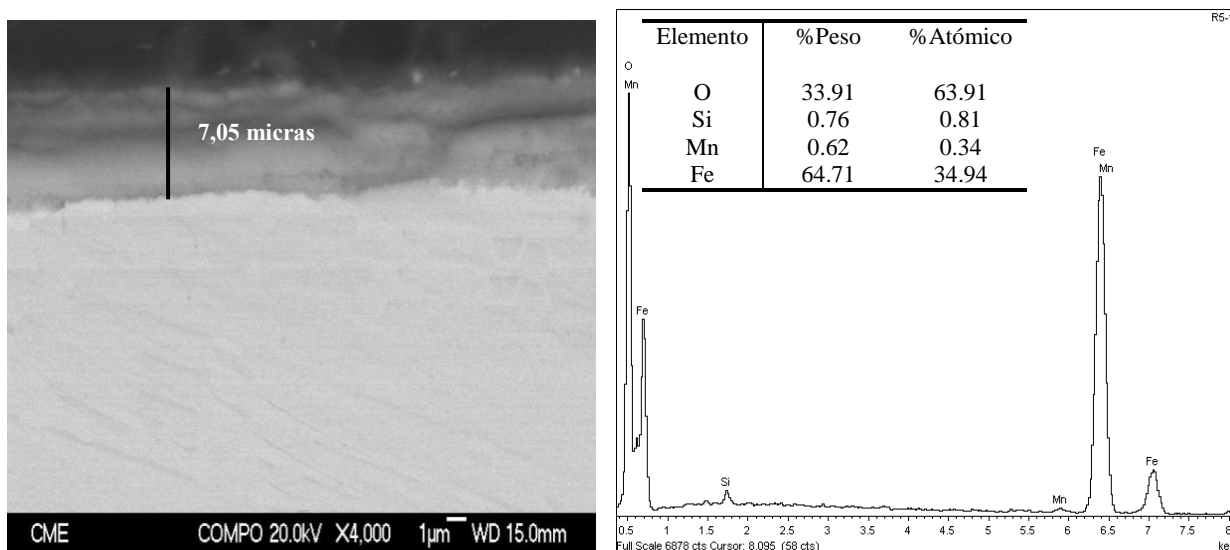


Figura 139: Estudio transversal del acero T11 a inmerso en sal ternaria de nitrito a 390°C

El estudio mediante rayos X (figura 140) confirma la presencia de los productos de corrosión intuidos en los análisis EDX realizados en el estudio metalográfico (vía microscopía electrónica de barrido).

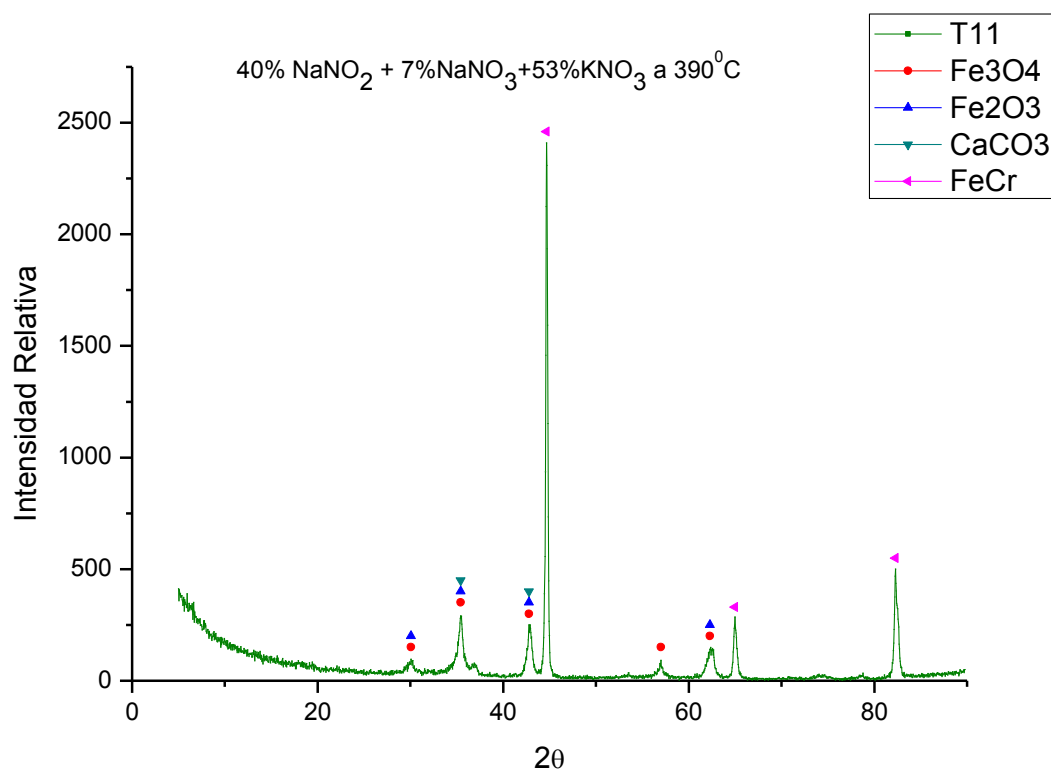


Figura 140: DRX acero T11 al término del ensayo de corrosión

Se detecta hematita y magnetita como óxidos formadores de la capa de oxidación junto carbonato de calcio en la superficie del material. No se ha detectado MgO, al ser partículas puntuales formadas en la superficie del mismo.

Acero T22:

La superficie del acero al término de las 2000 horas de ensayo muestra el siguiente aspecto (figura 141).

Análisis	O	Mg	Ca	Fe
S5-3	31.76	14.59	17.78	35.87
S5-4	21.35	15.48	1.29	61.87
S5-5	33.47	21.96	21.10	23.47

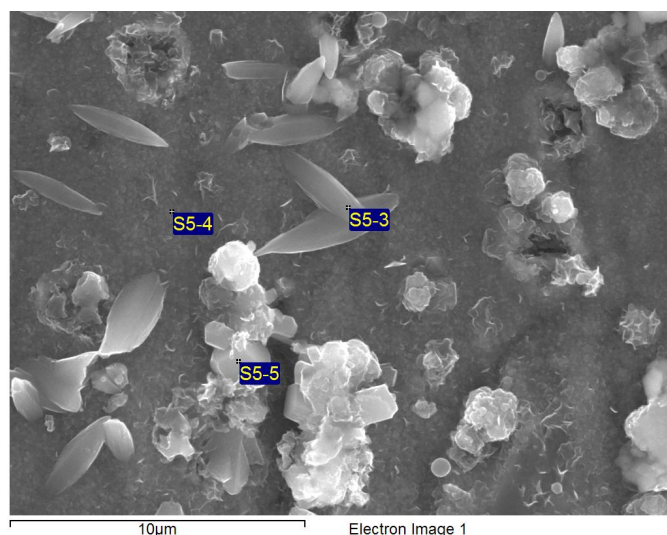


Figura 141: Análisis superficial del acero T22 en contacto con la sal ternaria de nitrito durante 2000 horas

La imagen obtenida y el análisis de EDX realizado muestran un mayor contenido en estructuras aciculares con contenido en calcio (S5-3), así como apilamientos de las mismas con aspecto más blanquecino, correspondientes al análisis S5-5. Los crecimientos se encuentran sobre una capa de oxidación y presentan contenido en hierro, oxígeno y magnesio, principalmente.

El corte transversal del acero T22 tras 2000 horas de inmersión en la mezcla ternaria de nitrito se muestra en la figura 142.

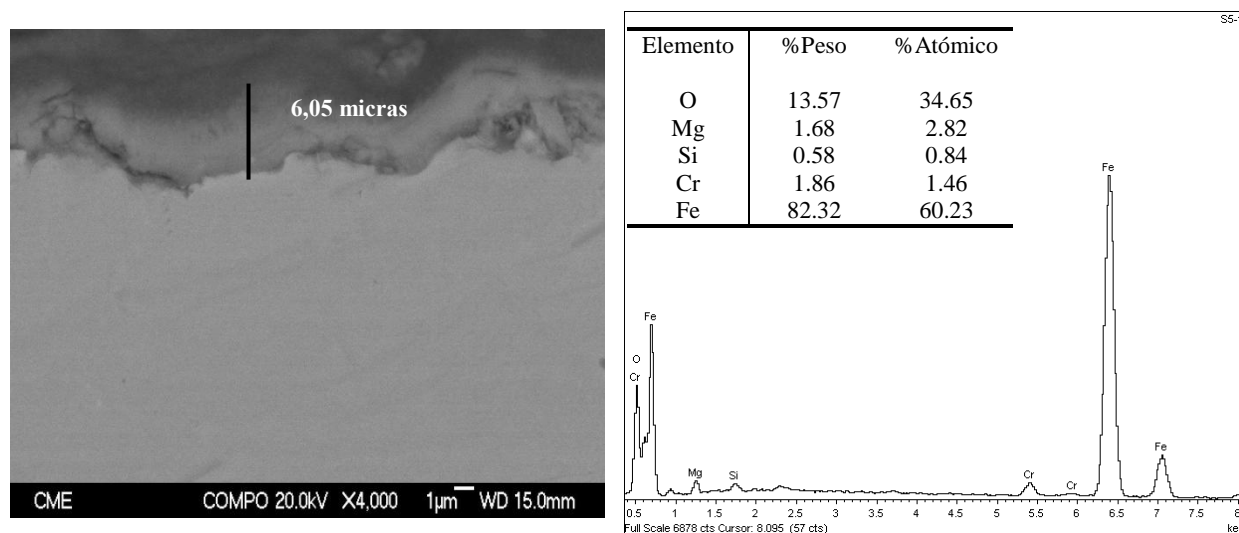


Figura 142: Estudio transversal del acero T11 a inmerso en sal ternaria de nitrito a 390°C

La composición de la capa de oxidación detectada en el análisis EDX, presenta composición en magnesio, hierro y oxígeno, siendo el espesor de la capa obtenida en el acero T22 de 6,05 micras, encontrándose ligeramente por encima de los obtenidos anteriormente en el acero T11 y A1.

Este aumento en la capa se debe al carácter protector de la misma, produciéndose difusión de cromo desde el material base y aumentándose la ganancia de masa, tal y como se observaba en la curva gravimétrica de la figura 130.

Sin embargo este carácter protector dota al material de un mejor comportamiento frente a la corrosión y si el ensayo isoterma se hubiera continuado en el tiempo, es de esperar que este acero mantuviese la cinética parabólica de oxidación que presenta y que se observa en la figura 133.

El estudio mediante rayos X, figura 143, determinó la presencia de los siguientes productos de corrosión.

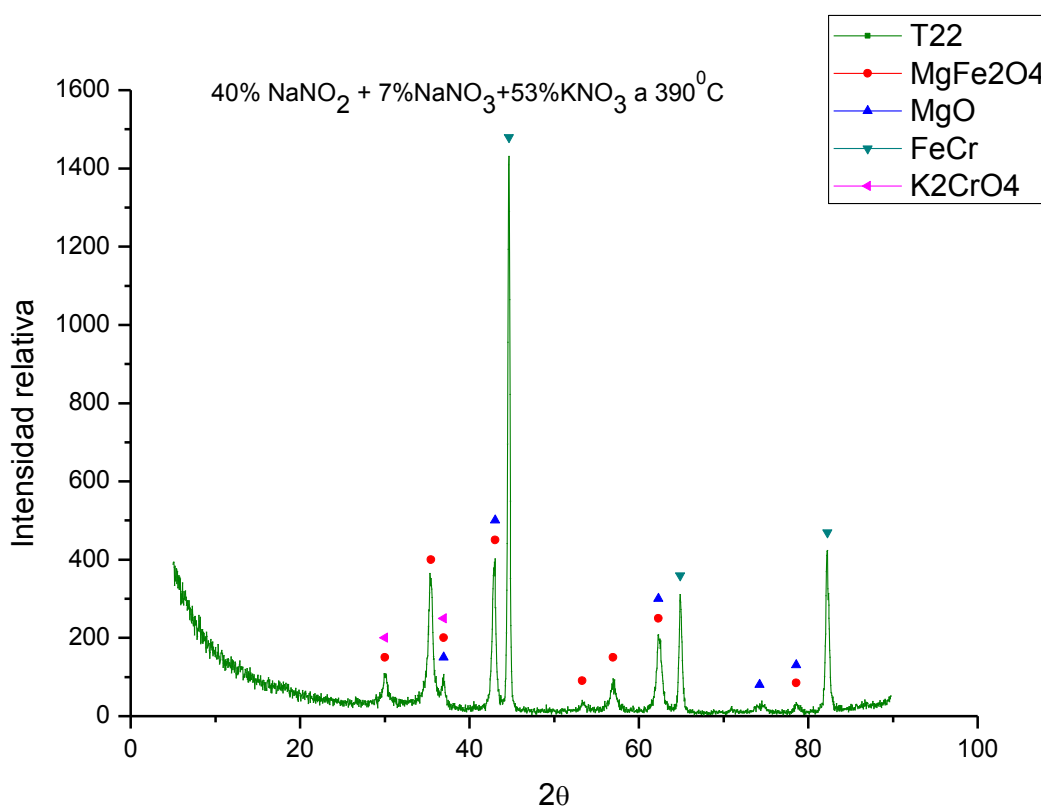


Figura 143: DRX acero T22 al término del ensayo de corrosión

El análisis identifica el óxido generado en la superficie del material como magnesioferrita (MgFe₂O₄), producto que en este caso si ha podido formarse, encontrándose contenido en MgO y K₂CrO₄, dotando este último compuesto de cierto carácter protector a la muestra.

La sal en la que han sido desarrollados los ensayos de corrosión ha sido analizada mediante rayos X para detectar tanto posibles especies dependidas del material, como productos insolubles en las mismas.

Dado que el comportamiento mostrado en los aceros es muy similar se han elucidado los productos de corrosión del difractograma (figura 144 a) y se han representado los difractogramas obtenidos en los tres aceros (figura 144 b), ya que estos solo se diferencian en las intensidades obtenidas en los productos referenciados.

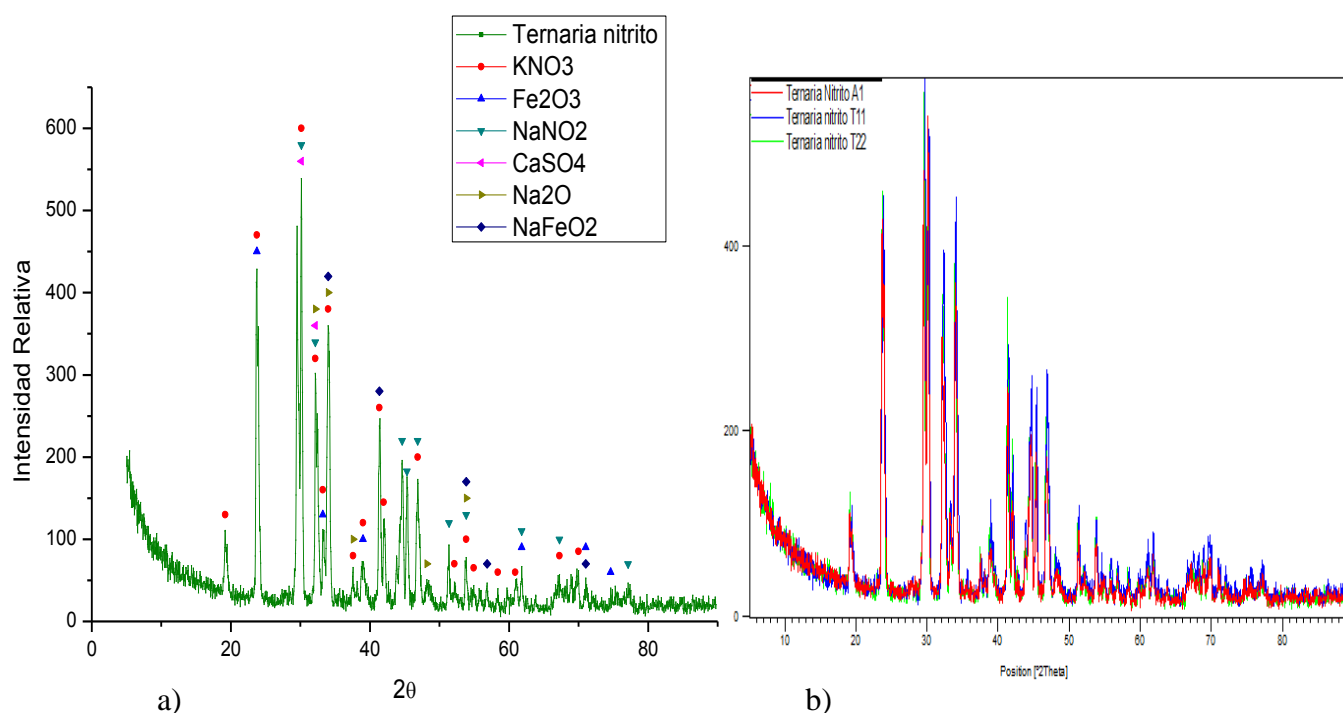
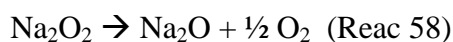


Figura144: a) Elucidación de compuesto de obtenidos mediante DRX en acero inmerso en mezcla ternaria de nitrito y b) comparación de DRX para las tres sales ternarias de nitrito en contacto con aceros A1, T11 y T22

Se han detectado en la sal hematita y NaFeO_2 como principales productos de corrosión, mostrándose intensidades similares en las obtenidas para estos compuestos, en las sales en las que estuvieron inmersos los aceros.

El excelente comportamiento mostrado por la mezcla ternaria de nitrito fue evaluado por los autores S. Al Omer et al. [247], estableciendo la importancia del peróxido Na_2O_2 en tal efecto. En este sentido la mezcla empieza a perder peso a medida que se da reacción:



Justificándose en este caso la detección de Na_2O en la sal ternaria de nitrito estudiada al término del ensayo de corrosión.

Los resultados obtenidos en el análisis químico de los parámetros más importantes en las propiedades de la sal, se muestran en la tabla 13.

Tabla 13: Análisis químico realizado en la sal ternaria de nitrito.

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl ⁻ (%)	0,0795	0,094	0,091	0,09
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	431,57	1029	915	903
Ca (µg/g)	35,76	65	48	53
Cr (µg/g)	<1	-	<1	<1
Fe (µg/g)	<1	<1	<1	<1
Mg (µg/g)	70,14	96	59	64
Humedad (%)	0,14737	0,15	0,14	0,11
NO ₂ ⁻ (µg/g)	268001,4	244091	260809	261303

El contenido en cloruros de la sal es el más bajo detectado en las diferentes sales estudiadas en esta tesis, explicándose así el buen comportamiento frente a la corrosión mostrado en los aceros inmersos en la sal ternaria de nitrito.

Del mismo modo, los análisis químicos realizados para el resto de los parámetros presentan valores similares a los iniciales, no detectándose contenido en cromo ni hierro en la sal al término del ensayo como era de esperar al tener un comportamiento óptimo frente a la corrosión.

El porcentaje de humedad de la sal se mantiene, de igual manera, muy próximo al contenido inicial, destacándose el valor de los nitritos, los cuales disminuyen ligeramente del contenido analizado inicialmente.

6.3.3 Discusión de resultados

Se han estudiado las propiedades físico-químicas de la mezcla Hitec 40% NaNO₂ + 7% NaNO₃ + 53% KNO₃, usada en la experiencia THEMIS en Francia. Se ha obtenido un punto de fusión para la mezcla de 142,24°C, presentando la mezcla ternaria de nitrito, la estabilidad térmica más elevada para las formulaciones salinas estudiadas, fijándose ésta en 630,97°C. A su vez la capacidad calorífica obtenida fue de 1,439 J/g°C.

Estos parámetros mejoran considerablemente las propiedades de la sal binaria solar, aunque como se ha comentado, el principal problema de esta mezcla reside en el cambio de composición que experimenta si no se trabaja en una atmósfera inerte, oxidándose los nitritos a nitratos y empeorándose las propiedades obtenidas.

Este comportamiento se ha observado en el estudio de la viscosidad, la cual aumenta a 300°C, como consecuencia de estar produciéndose la oxidación de nitritos y estar evaluándose la mezcla en condiciones diferentes a las iniciales.

Las propiedades corrosivas de la sal han sido evaluadas a 390°C, simulando las condiciones de trabajo en centrales solares con colectores parabólicos en contacto con aceros al carbono y de bajo contenido en cromo.

Los tres aceros presentan muy buen comportamiento frente a la corrosión alcanzándose una ganancia de masa en torno a 0,35 mg/cm².

El acero A1 presenta un espesor metalográfico de 2,66 micras de capa, formada por magnetita y hematita, principalmente. El acero T11, tal y como se intuía en la ganancia gravimétrica, presenta un mayor espesor de capa (7,05 micras), ya que se adhieren en su superficie partículas de MgO puntuales.

El acero T22 presenta un espesor de capa de 6,05 micras, formándose una capa protectora en la parte más próxima al material, identificada mediante DRX como la espinela K₂CrO₄, la cual dotará al material de un carácter protector más allá de las 2000 horas de ensayo.

En términos generales la mezcla Hitec presenta mejores propiedades físico-químicas que la sal binaria, los análisis químicos realizados en la sal al término del ensayo corroboran este hecho, presentando unos valores muy similares a los iniciales.

Como principal escollo, por el cual no se ha apostado comercialmente por esta mezcla, se encuentra el elevado coste que supondría aislar con atmósfera inerte (nitrógeno) todas las conducciones de la central, para mantener así la composición exacta de nitritos en la mezcla salina.

6.4 Mezcla ternaria 48%Ca(NO₃)₂ + 7% NaNO₃ + 45%KNO₃

La composición de mezcla elegida para el estudio de las adiciones de calcio en mezclas de nitratos de potasio y sodio, es la denominada Hitec XL con composiciones de 48%Ca(NO₃)₂ + 7% NaNO₃ + 45%KNO₃. Dicha mezcla comercial posee en torno a un 59% de agua [206]. Tras dicha eliminación de agua la composición resultante obtenida en la mezcla es la eutéctica propuesta en la bibliografía, con un contenido de 42%Ca(NO₃)₂ + 15% NaNO₃ + 43%KNO₃ [248].

Como se ha comentado en la introducción teórica, el nitrato de calcio constituye uno de los aditivos con mayor potencial para ser incluido en las formulaciones de nitratos fundidos, al reducir considerablemente el punto de fusión y el coste económico de la sal, ya que es el componente de menor coste del mercado.

Por lo tanto se ha realizado un estudio de la mezcla ternaria de calcio 48%Ca(NO₃)₂ + 7% NaNO₃ + 45%KNO₃, analizándose el comportamiento de la sal en condiciones simuladas de plantas comerciales, así como determinándose las características más relevantes de la sal para su aplicación industrial.

6.4.1 Caracterización térmica de la sal:

Se han realizado diferentes análisis térmicos con el objetivo de determinar los posibles cambios de fase presentes en la sal, así como eliminaciones de agua y evaporación de especies. Para ello se han realizado diferentes rampas de calentamiento en atmosfera inerte de nitrógeno, determinándose una velocidad de calentamiento adecuada a 10°C/min.

El análisis térmico de los componentes que están presentes en esta mezcla, se muestra en la figura 145.

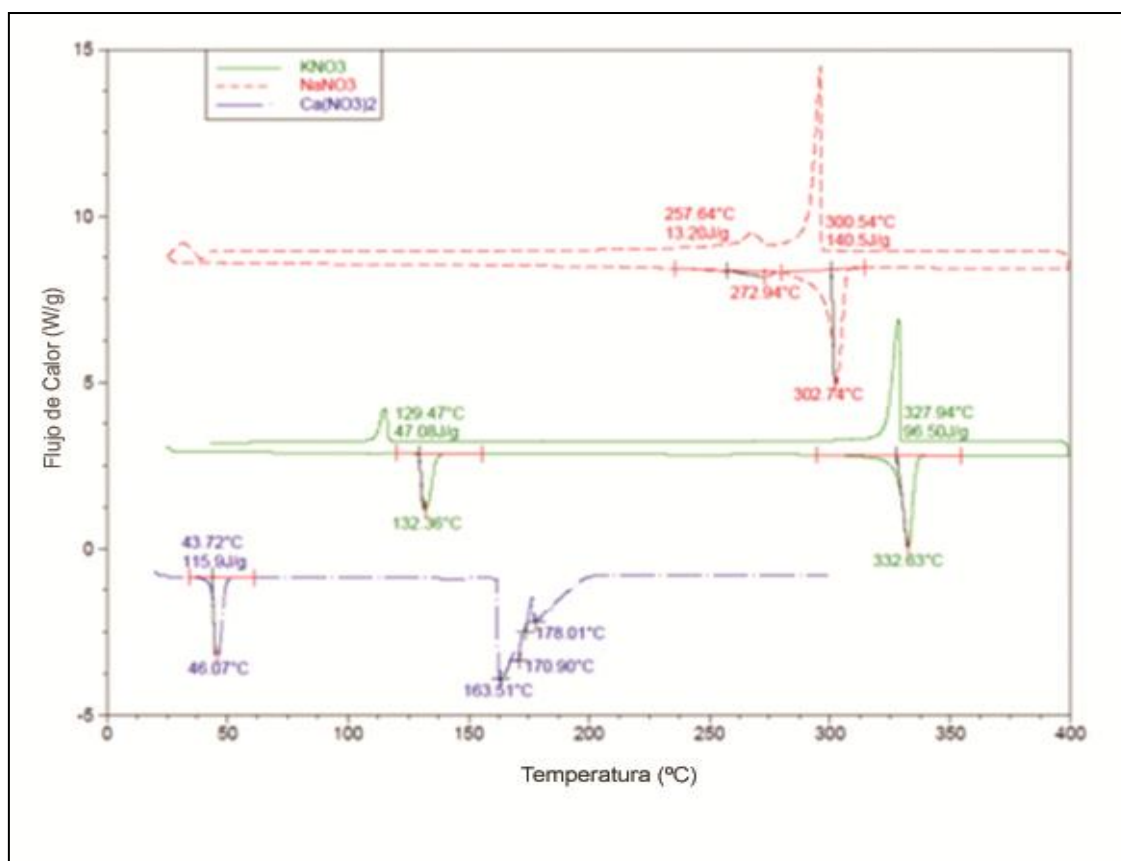


Figura 145: Análisis térmico diferencial de los componentes de la mezcla ternaria Hitec XL.

La curva de color rojo corresponde al NaNO_3 , observándose la transición de fase λ a 272,94°C. La transición bibliográfica mostrada en la figura 25 es 275°C, y el punto de fusión es de 302,75°C. La entalpía de fusión obtenida por el equipo para dar dicha fusión es de 140,5J/g.

La curva obtenida para el KNO_3 (color verde), presenta la ya comentada transición orden-desorden (132,36°C) y el punto de fusión a 332,63°C, con una entalpía de 96,5J/g. En azul se representa la señal obtenida para el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ tetrahidratado, el cual será utilizado en la formulación de la sal estudiada en este apartado. Este componente presenta un aspecto amorfo e higroscópico, obteniéndose el punto de fusión a 46,07°C.

El resto de señales obtenidas corresponden a las pérdidas de agua intramolecular que tiene dicha composición.

Es importante destacar que el contenido en agua del nitrato de calcio ayuda a la fusión del mismo, ya que el punto de fusión tabulado para dicho nitrato puro (sin contenido en agua) es de 561°C.

Esta característica va a ayudar en la disminución del punto de fusión en mezclas ternarias con contenido en nitrato de calcio tetrahidratado. El análisis térmico de la mezcla ternaria se muestra en la figura 146.

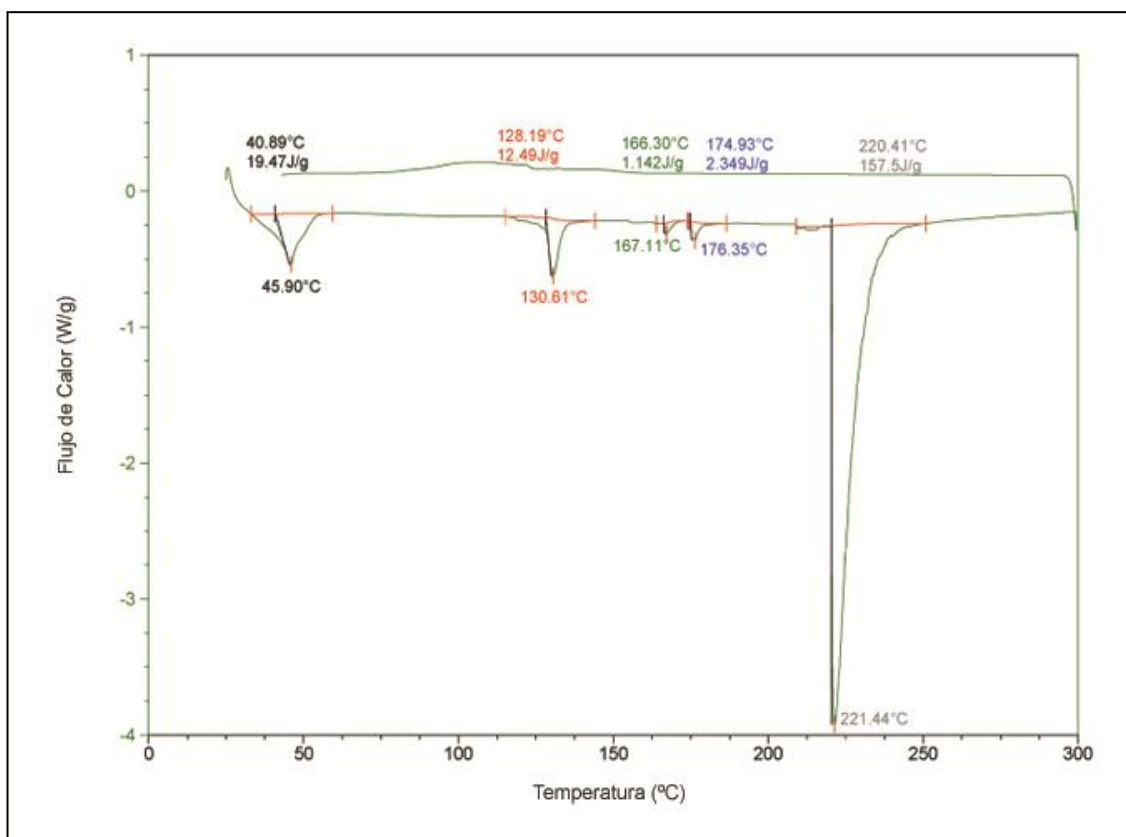
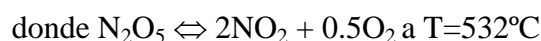
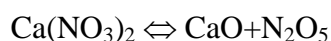
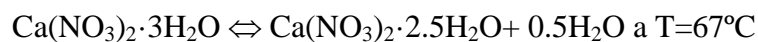
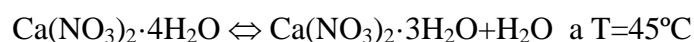


Figura 146: Análisis térmico de la mezcla 48%Ca(NO₃)₂ + 7%NaNO₃ + 45%KNO₃.

Esta grafica refleja las transiciones y transformaciones ocurridas en la sal ternaria de calcio, en la cual se puede observar una primera transición debida a la pérdida de agua (45,90°C) y la señal correspondiente a la fusión a 130,61°C.

El resto de señales observadas corresponden a las pérdidas de agua intramolecular presentes en la sal, destacando la ocurrida a 221,44°C, la cual necesita mayor ΔH al arrastrar el agua más ocluida.

W. Brockner et al. [249] estudian las pérdidas de agua en el nitrato de calcio tetrahidratado, detectando dichas eliminaciones a las siguientes temperaturas:



Paulik et al. [250] también estudiaron la descomposición del nitrato de calcio, obteniendo una pérdida secuencial de agua a 49, 120, 160 y 210°C, tal y como se observa en la figura 147.

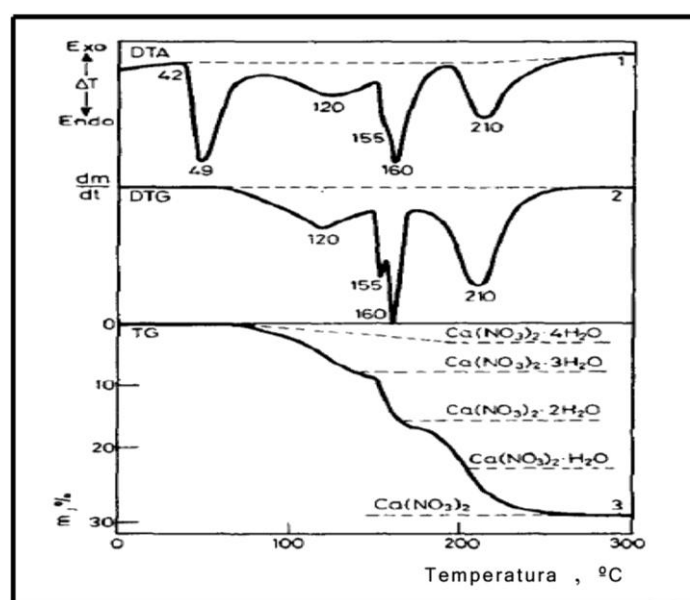


Figura 147: Curvas TG, DTG y DTA de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

En la presente tesis las señales correspondientes a las pérdidas de agua, fueron detectadas a 45, 167, 176 y 220°C, ajustándose por tanto, más a los resultados propuestos por Paulik.

El estudio termogravimétrico realizado en la figura 148, también es similar al mostrado en la figura 147, detectándose las pérdidas moleculares más importantes de agua a 150 y 240°C, aproximadamente.

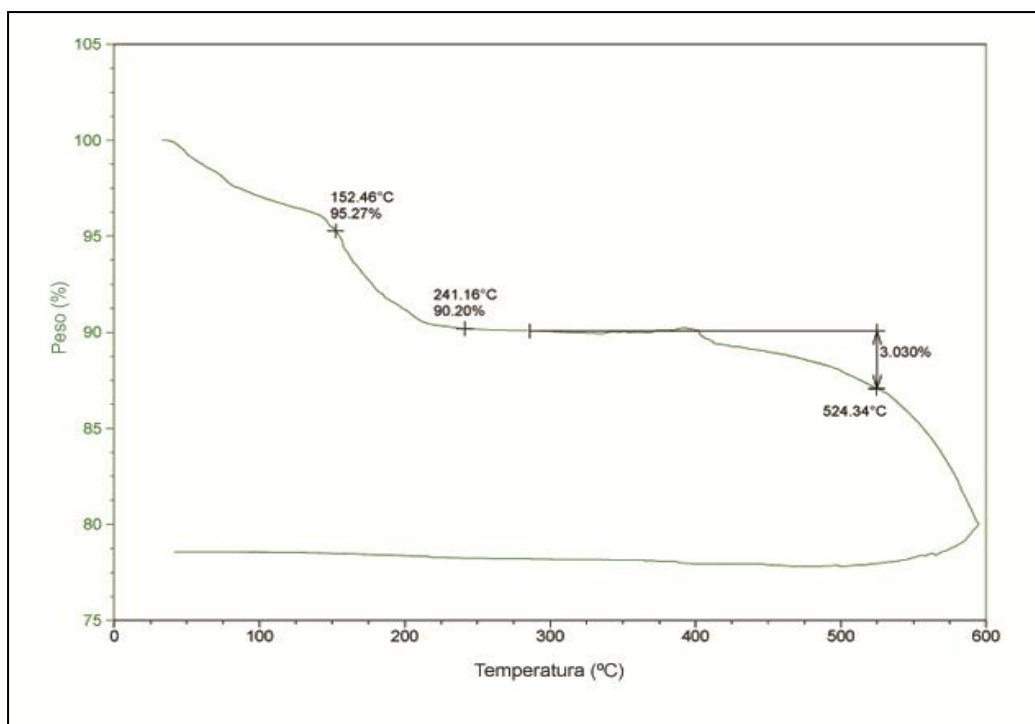


Figura 148: Curva de descomposición térmica de la mezcla ternaria de calcio

Como se ha comentado anteriormente se ha tomado como temperatura máxima de estabilidad aquella en la que la muestra, tras estabilizarse al eliminar el contenido en agua, ha perdido un 3% en peso. Para esta sal dicha temperatura es a 524,34°C.

Para comprobar que las señales obtenidas se encuentran correctamente asignadas se realiza una observación del aspecto de la sal a diferentes temperaturas, manteniéndose dicha estabilización de la temperatura durante 2 horas. El aspecto visual encontrado se muestra en la figura 149.

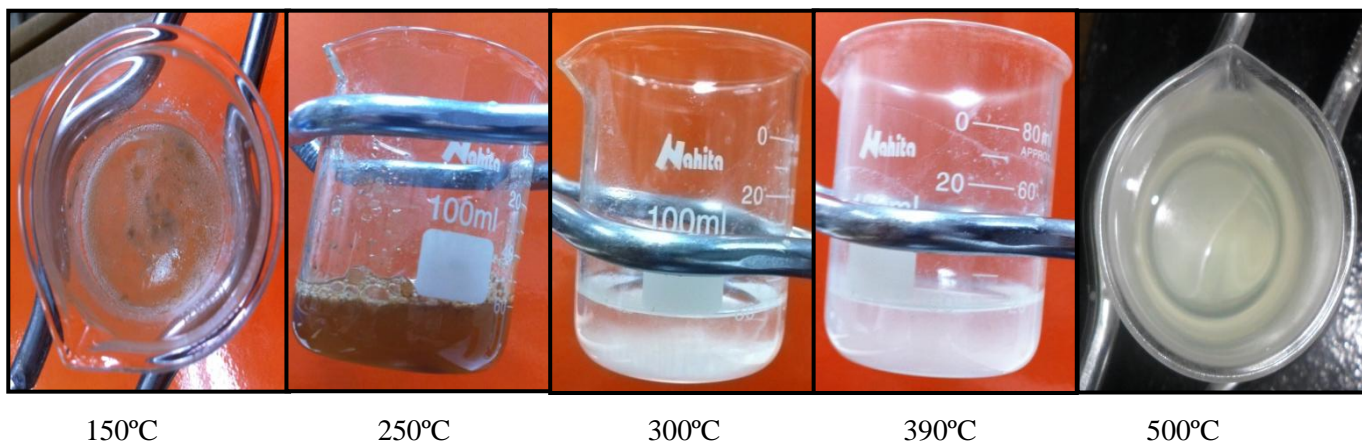


Figura 149: Aspecto visual de la mezcla ternaria de calcio a 150, 200, 300, 390 y 500°C.

La sal está fundida a 150°C, siendo favorecida esta fusión por el contenido en agua del nitrato de calcio, tornando su color a más oscuro al empezar a producirse reacciones de reducción de nitratos a nitritos, así como la liberación de NO_x a la atmosfera. A partir de 300°C la sal se torna cristalina (mejorando la fluidez de la mezcla) presentando cierto contenido en sólidos, depositados en el fondo del vaso donde se realiza la inspección a partir de 500°C, empezando por tanto su descomposición.

Esta descomposición se observa en la figura 150 a), en la cual se ha mantenido la muestra a 600°C durante 24 horas.

El sólido precipitado fue analizado mediante difracción de rayos X, obteniéndose que corresponde en su mayoría a CaO precipitado en la sal. Este sólido es el principal producto de descomposición, aunque también son detectados óxidos de sodio y potasio en la sal.

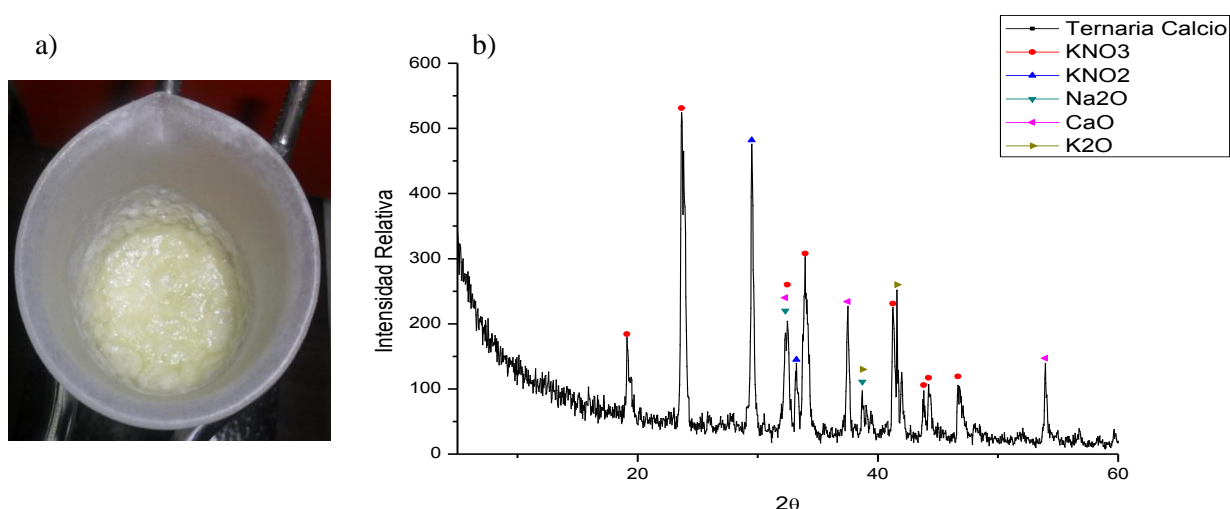


Figura 150: a) Sal ternaria de calcio expuesta a 600°C durante 24 horas b) DRX del sólido precipitado.

Otro parámetro de gran interés comercial en estas sales es la capacidad calorífica, al ser el almacenamiento de energía, el gran avance aportado por el uso de estos nitratos alcalinos o alcalinotérreos en tecnología solar. Para obtener este parámetro se realiza un análisis modulado, el cual es muy sensible a las posibles variaciones que puedan ser modificadas en los ensayos.

Debido a este hecho y para estar seguros de que el valor obtenido es representativo, se realizan diferentes repeticiones del ensayo, obteniéndose como valor final el mostrado en la figura 151.

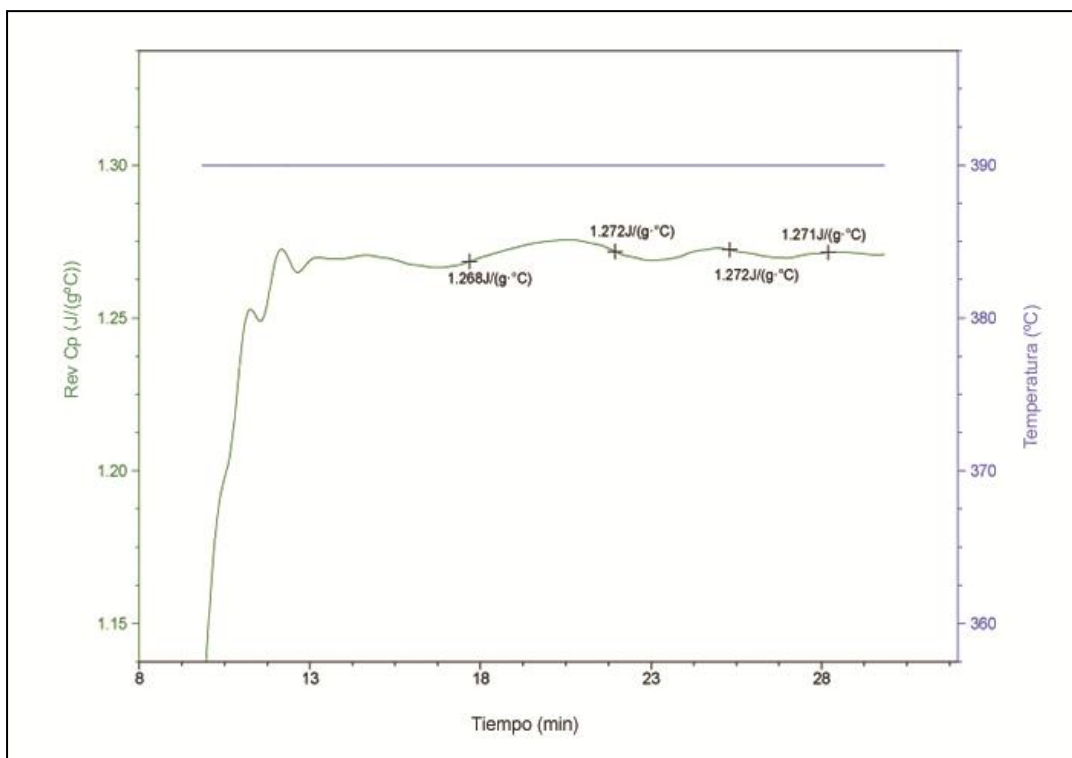


Figura 151: Capacidad calorífica de la sal ternaria de calcio a 390°C.

El valor representativo obtenido para esta sal es de 1,272 J/g °C.

Viscosidad:

La viscosidad de la mezcla sólida, llevada a cabo en el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT), es otro parámetro de gran interés comercial ya que la sal debe fluir correctamente por las conducciones del campo de heliostatos a la menor temperatura posible.

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 152, para una velocidad de cizalla de 10 a 100 s⁻¹.

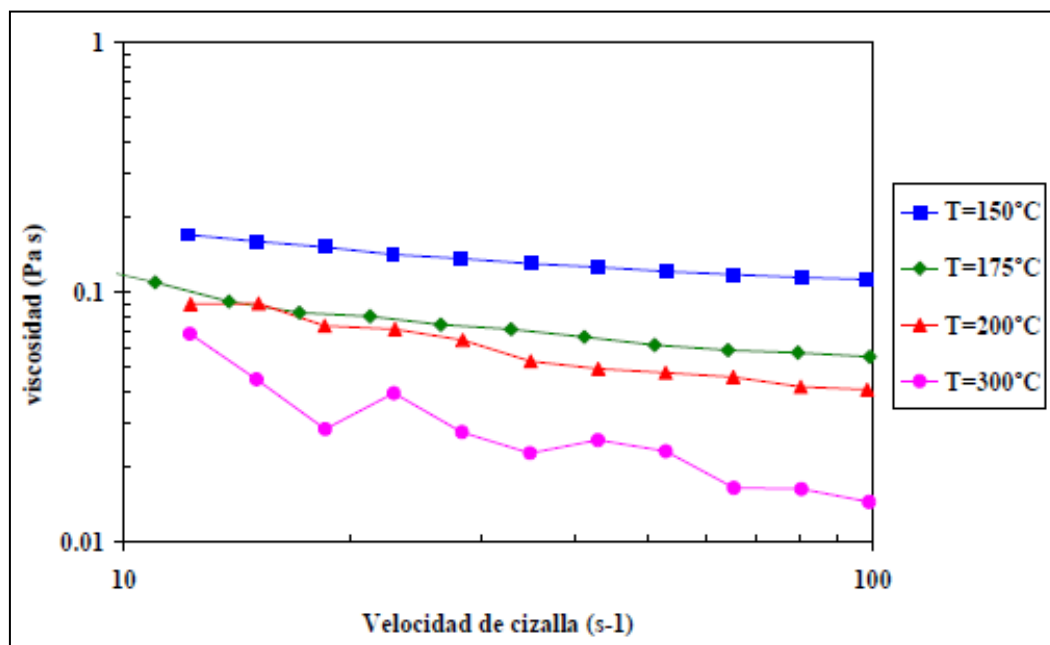


Figura 152: Viscosidad obtenida para la mezcla ternaria de calcio en el rango de temperaturas 150-300°C

De acuerdo con las curvas de viscosidad presentadas en la grafica se comprueba que para la mayoría de los casos este valor corresponde al valor de viscosidad newtoniana (viscosidad independiente de la velocidad de cizalla), tomándose como los valores más representativos los obtenidos a la máxima velocidad de cizalla (100s⁻¹).

Como se ha observado en el estudio visual de las mezclas, éstas presentan mayor viscosidad en torno al punto de fusión. Por este motivo se han realizado medidas en torno a este punto de mayor interés, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 14: Viscosidades obtenidas a diferentes temperaturas para la sal ternaria de calcio.

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa s)	Viscosidad (cP)
150	0,1124	112,4
175	0,0552	55,2
200	0,041	41
300	0,014	14

Como era de esperar la viscosidad de la sal va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de la misma.

Conductividad eléctrica mediante EIS:

Se han realizado medidas de impedancia mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica con el fin de saber la resistencia eléctrica del electrolito líquido, que en este caso es una sal fundida. Las temperaturas de análisis para la sal ternaria de calcio son 150, 200, 300, 390 y 500°C, cuyos valores obtenidos mediante los diagramas de Nyquist individualmente, permiten construir la grafica 153, en la que se muestra la evolución de la resistividad de la sal a lo largo de la temperatura.

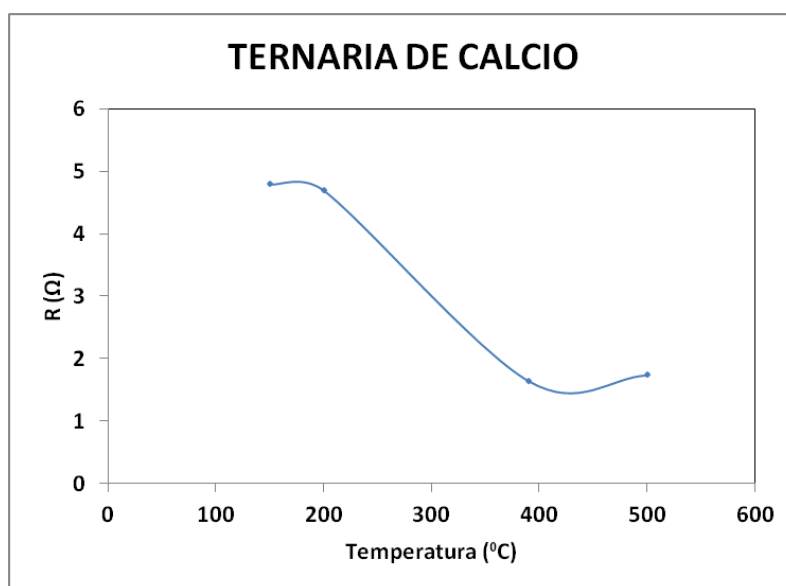


Figura 153: Resistividad del electrolito frente a la temperatura en la sal ternaria de calcio

La mezcla presenta una alta resistividad a temperaturas cercanas a su punto de fusión, es decir, presenta una baja conductividad eléctrica, motivada seguramente por su alta viscosidad en este rango de temperaturas. La grafica muestra una tendencia descendente para estabilizarse en torno a 1,5 Ω a 390-500 $^{\circ}\text{C}$.

6.4. 2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura

El análisis termogravimétrico mostrado en la figura 148, establece que la sal ternaria de calcio empieza a descomponer a partir de 500 $^{\circ}\text{C}$ por lo que no es recomendable su uso en centrales solares de receptor central, donde se alcanzan temperaturas de 550 $^{\circ}\text{C}$.

Sin embargo, en la tecnología de canales parabólicos, la disminución del punto de fusión respecto a la sal binaria solar, hacen de este fluido, un candidato a tener en cuenta para sustituirla, pudiendo reemplazar el aceite sintético que actualmente recoge la radiación solar a través de los tubos colectores, reduciéndose considerablemente los costes de esta tecnología.

Por este motivo se va a realizar un estudio de la corrosión provocada en esta mezcla salina, simulando las condiciones de almacenamiento que van a tener lugar en las centrales solares con colectores parabólicos, a 390°C.

Los aceros testados en el medio salino a 390°C son los aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas.

La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros se muestra en la figura 154.

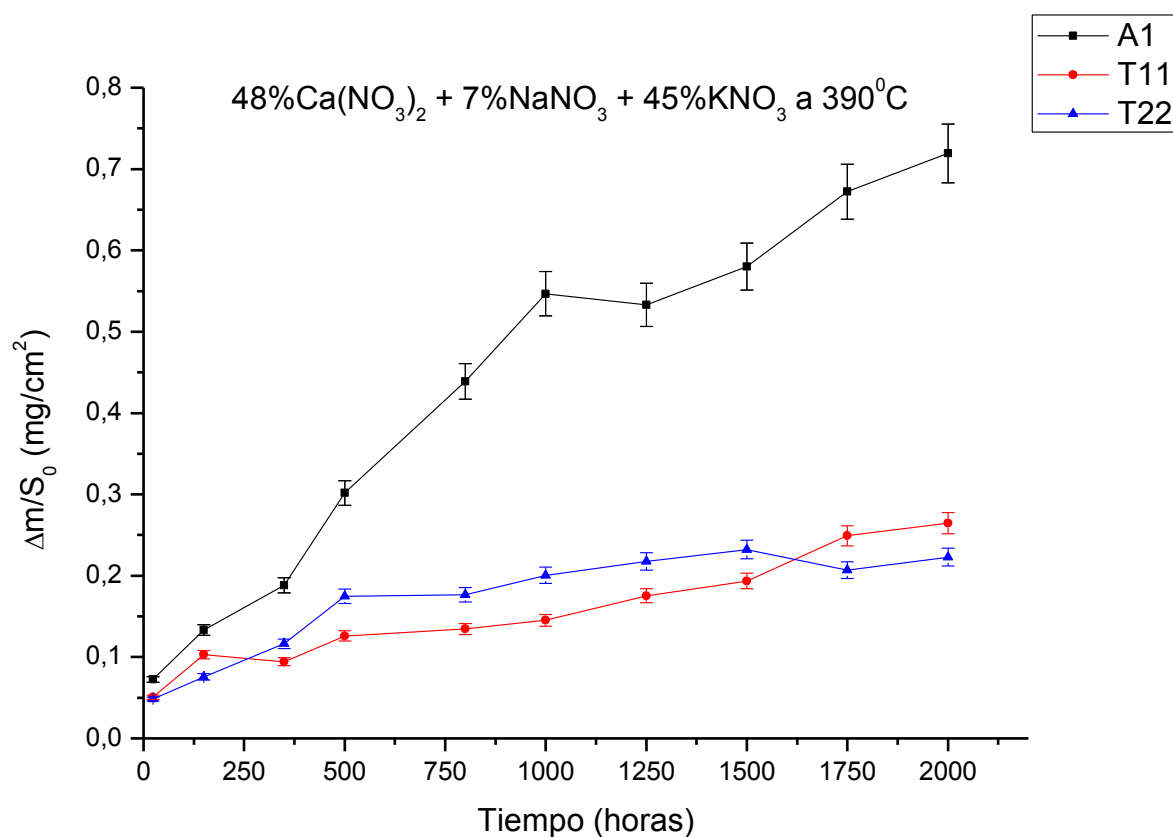


Figura 154: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal ternaria a 390°C durante 2000 horas.

El acero A1 (sin contenido en cromo) presenta la mayor ganancia de masa, en torno a $0,7 \text{ mg/cm}^2$, mientras que los aceros T11 y T22 con contenidos en cromo de 1,25 y 2,25% respectivamente presentan un comportamiento similar alrededor de $0,25 \text{ mg/cm}^2$.

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que en ellos ocurren y que justifiquen las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1:

Como se observa en la figura 154 el acero A1 presenta la mayor ganancia de masa al estar en contacto con la mezcla salina $48\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 7\% \text{NaNO}_3 + 45\% \text{KNO}_3$ durante 2000 horas. Para determinar los productos de corrosión formados en el material, y que expliquen este hecho, se realiza un estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) tanto superficial como transversalmente.

La figura 155 muestra el aspecto superficial de la muestra tras 2000 horas de exposición, así como un análisis mediante EDX (figura 156) de las partículas encontradas en la superficie:

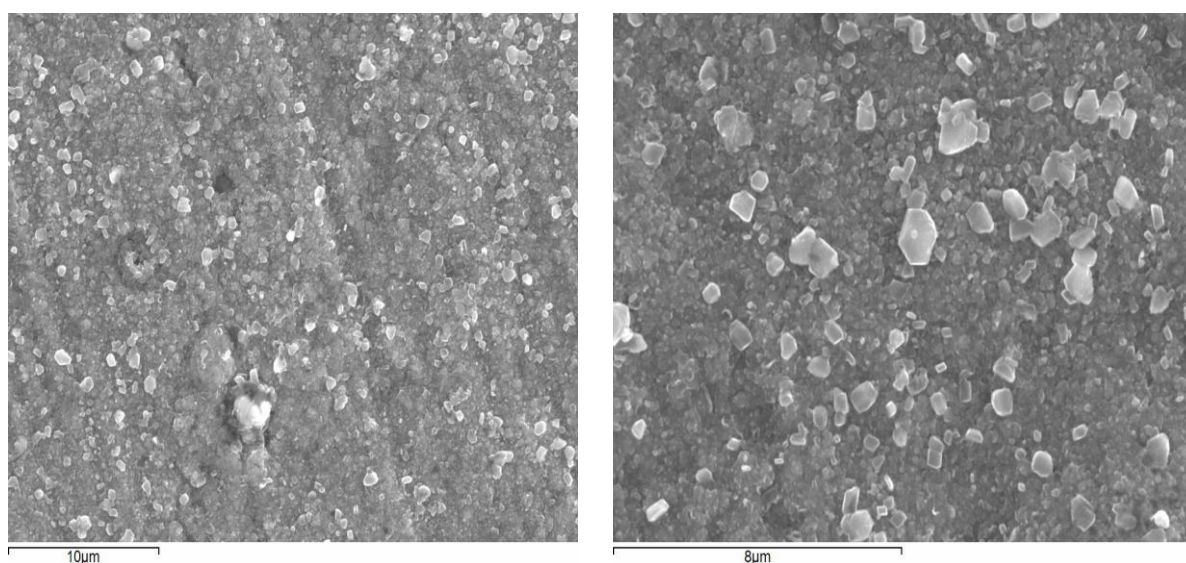


Figura 155: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria de calcio durante 2000 horas

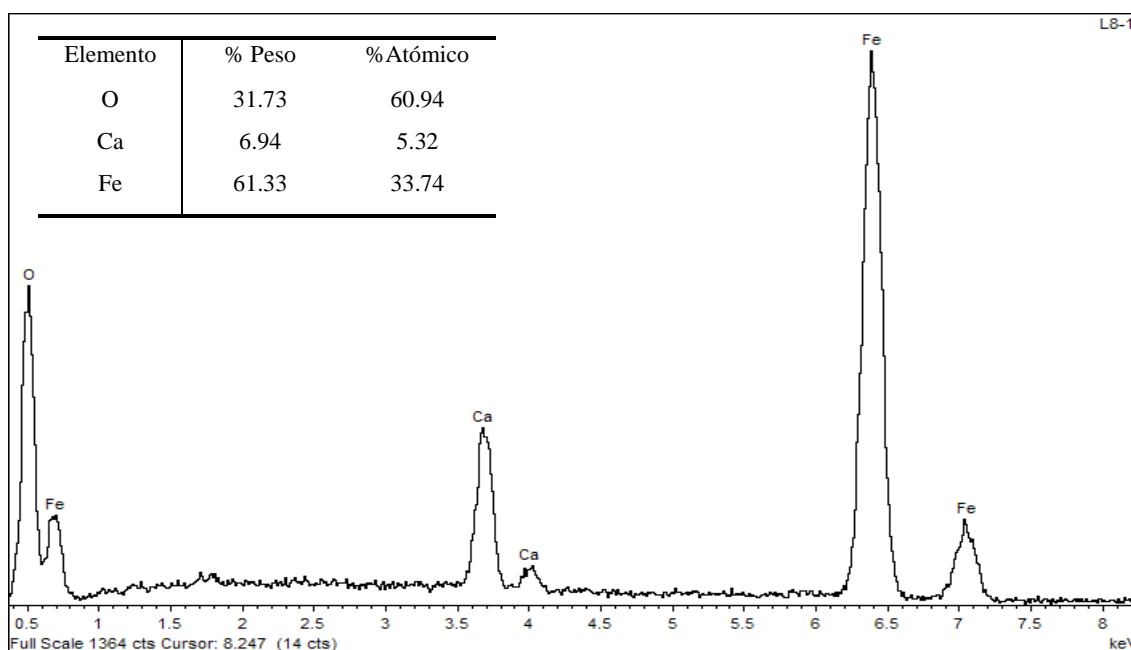


Figura 156: Análisis EDX realizado en la zona superficial del acero a1

La muestra está cubierta de una capa de óxido de hierro, en la cual se encuentran adheridas partículas con mayor contenido en calcio. Dicho contenido en calcio también fue detectado en el análisis transversal de la muestra realizado en la figura 157. Dicha figura 157 a), correspondiente a un tiempo de inmersión de 1000 horas y presenta un contenido en calcio en mayor proporción que el detectado en la figura 157 b). En esta última figura, al término del ensayo (2000 horas), se detecta mayoritariamente contenido en hierro y oxígeno, presentando un espesor de capa uniforme de 1,5 micras.

Análisis	O	Ca	Mn	Fe
1A	9.76	1.01	0.96	88.28
1B			0.79	99.21

Análisis	O	Ca	Mn	Fe
2A	20.81	0.42	0.42	78.35
2B			0.70	99.30

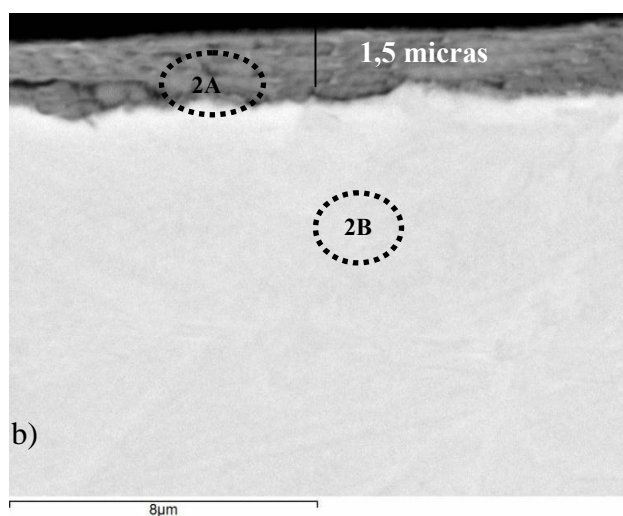
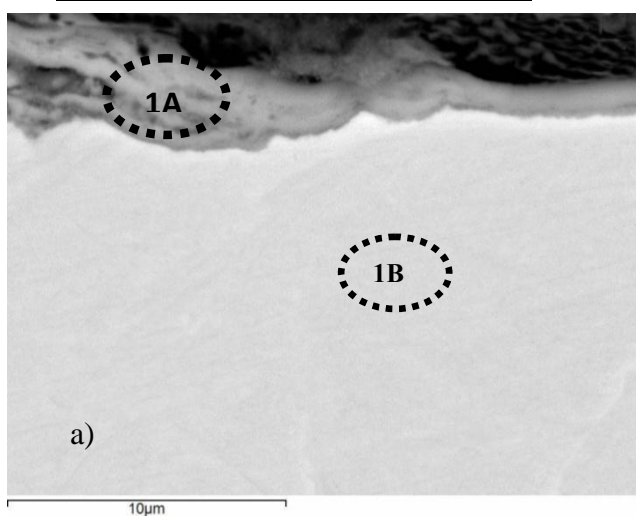


Figura 157: Estudio transversal acero A1 tras a) 1000h y b) 2000 horas de inmersión a 390°C

Tras 1000 horas de ensayo, las capas observadas no son del todo compactas con lo que el calcio procedente de la sal puede adentrarse en ellas. Sin embargo, a medida que la difusión del hierro está más favorecida y las capas de oxidación son más compactas, el contenido de estas impurezas de la sal disminuye. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 158.

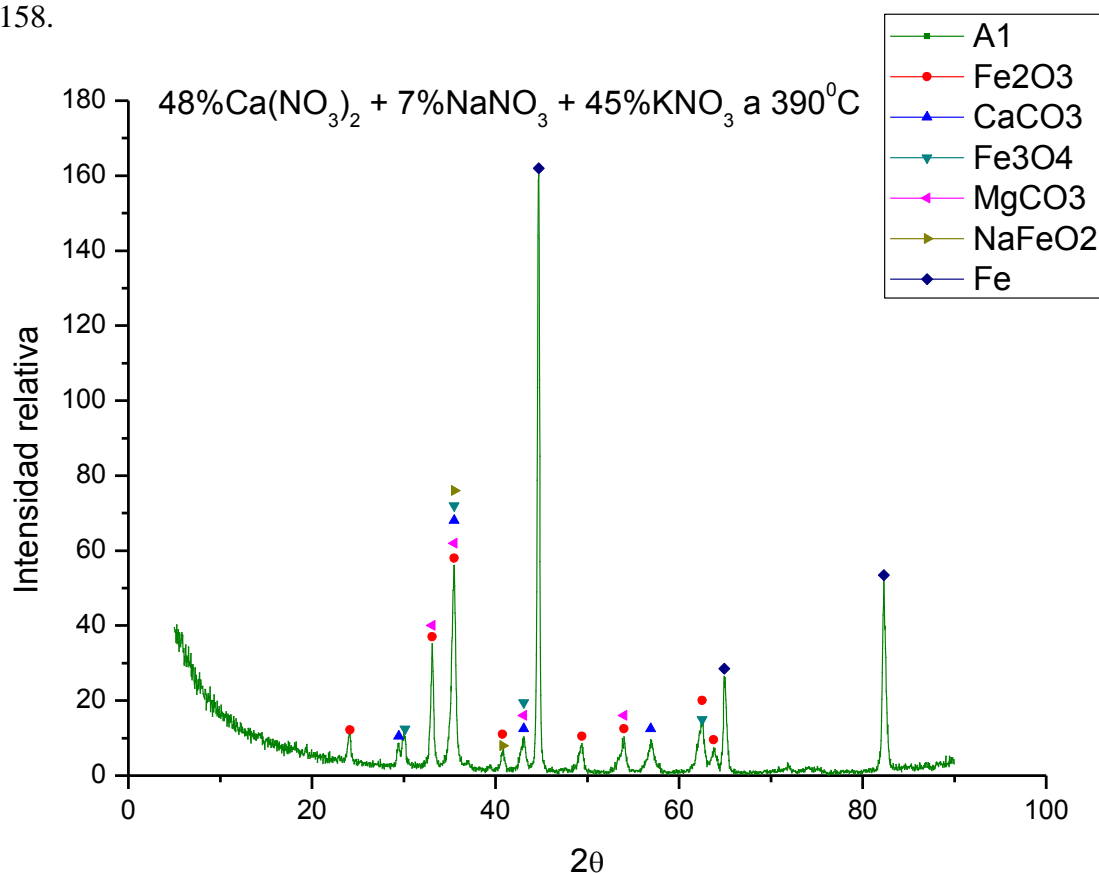
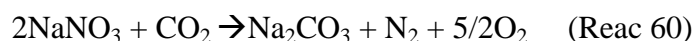
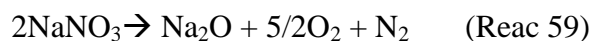


Figura 158: DRX acero A1 al término del ensayo de corrosión

El análisis revela, como era de esperar, que la capa mayoritaria de oxidación, corresponde a hematita (Fe₂O₃) aunque también se observa (con menor intensidad) magnetita. En la parte superior de la capa de oxidación (en contacto con la sal) se detecta NaFeO₂.

El contenido en calcio detectado en el estudio superficial y transversal, corresponde a CaCO₃, ya que al haberse realizado los ensayos en un horno abierto a la atmosfera, cabe la posibilidad de que parte del CO₂ atmosférico puede formar este compuesto con el calcio presente en la sal, mediante las siguientes reacciones [94, 251].



El dióxido de carbono puede reaccionar con el óxido de sodio formado en la química de las sales.



De forma análoga a la formación de estos carbonatos podemos obtener carbonatos de calcio y magnesio, al ser impurezas comunes en estas sales de nitratos. Los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 159.

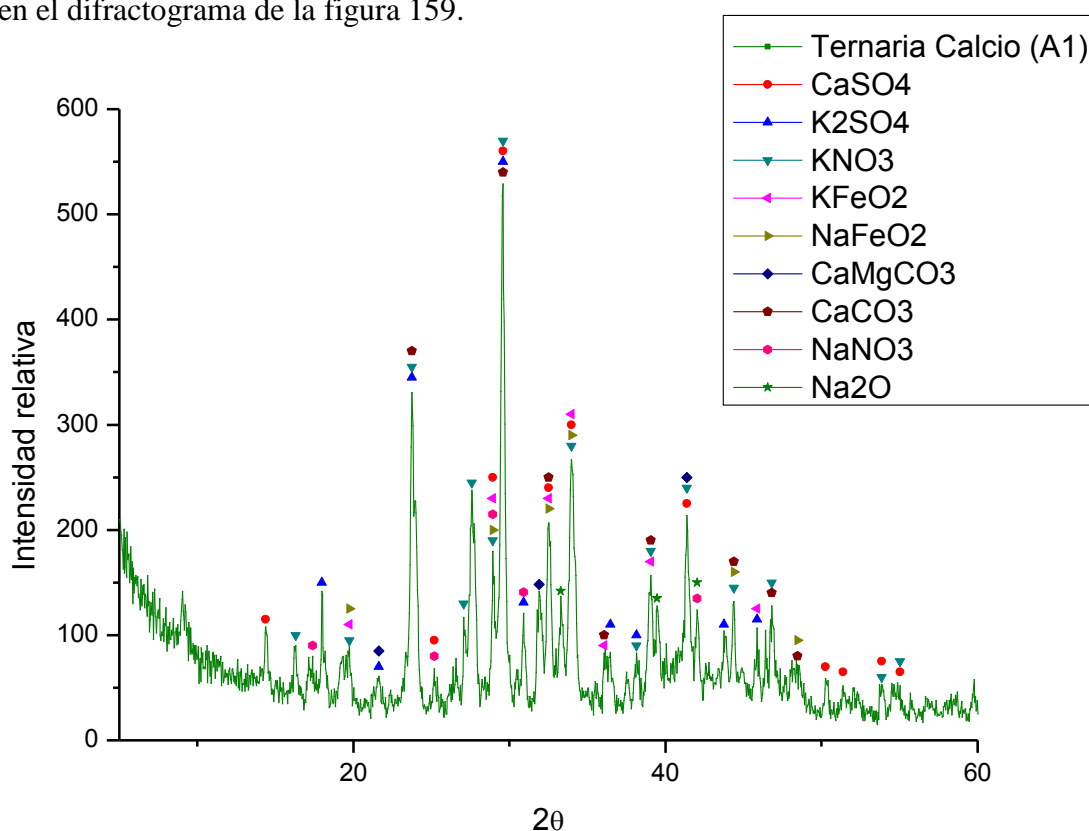


Figura 159: DRX realizado en la sal en contacto con acero A1 al término del ensayo de corrosión

El acero A1 presenta un buen comportamiento frente a la corrosión, sin embargo se detecta contenido en hierro (KFeO_2 , NaFeO_2) en el difractograma realizado a la sal, al ser éste arrastrado del material, encontrándose estos compuestos en la parte más externa y próxima a la sal. El resto de compuestos detectados en la sal, corresponden a sulfatos y carbonatos de calcio y magnesio, principalmente.

Acero T11:

El acero T11 presenta una ganancia de masa inferior al acero al carbono A1, tal y como se observaba en la figura 154 gravimétrica. El aspecto superficial de la muestra T11 tras 2000 horas de exposición en la mezcla ternaria de calcio, aparece reflejado en la figura 160.

Análisis	O	Mg	Ca	Fe
M6-1	37.96	58.88	0.89	2.27
M6-2	44.43	2.48	0.87	52.21

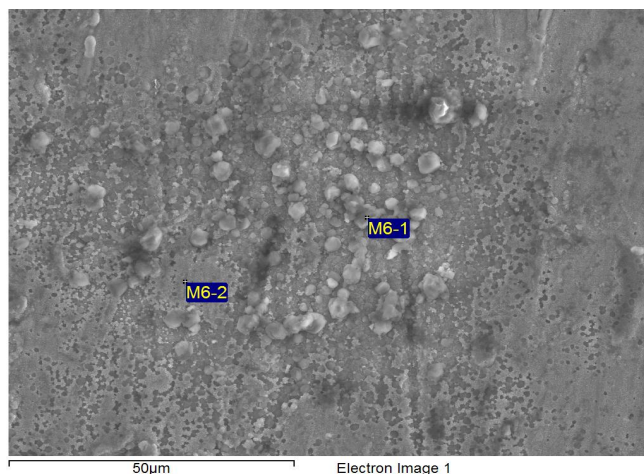


Figura 160: Estudio superficial acero T11 tras 2000 horas de inmersión en sal ternaria de calcio

En este caso, el acero presenta una capa superficial y homogénea con contenido en oxígeno y hierro, en la cual se detectan partículas (análisis M6-1) con elevado contenido en magnesio. Junto al estudio superficial, se realizó un estudio transversal de dicha muestra, el cual se observa en la figura 161.

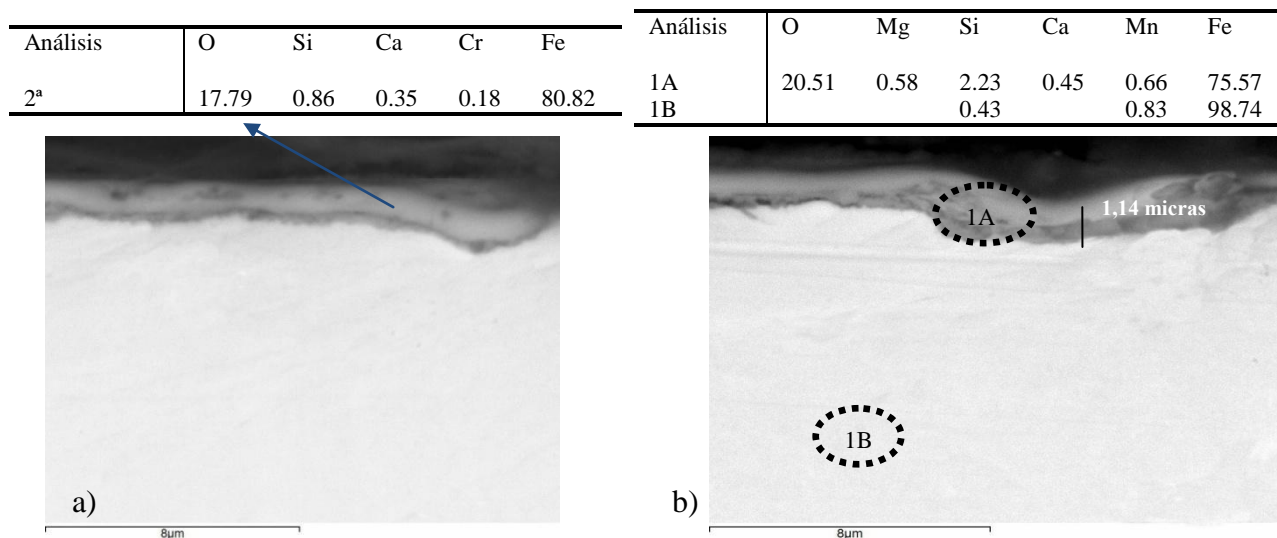


Figura 161: Análisis transversal probeta T11 tras a) 1500 horas y b) 2000 horas de exposición

Como se ha observado en la curva gravimétrica (figura 154), el acero T11 no presenta una elevada ganancia de masa ($0,2\text{mg}/\text{cm}^2$) en la primera parte del ensayo (1000 horas, figura 161 a). Dicho comportamiento se ve influido por el pequeño contenido en cromo detectado en la capa de corrosión y el cual dota a la capa de óxido de un carácter algo más protector. Por otro lado al término del ensayo, la capa de óxido formada (figura 161 b) es mayor (1,14 micras), no detectándose contenido alguno en cromo, ya que como se comentará más adelante, éste se pierde en la sal. En este último análisis se detecta contenido en magnesio (partículas observadas superficialmente), sin embargo es importante destacar la difusión de silicio desde el material base.

Al igual que en la sal binaria con tratamiento térmico, el contenido en silicio mejora las propiedades frente a la corrosión. Bradshaw y Goods [241] estudian este fenómeno, en aceros con bajo contenido en cromo, producida por adiciones de silicio, concluyendo que las capas de oxidación generadas con contenidos entre el 1 y el 2% en peso de silicio, presentan mayor adherencia al material base, confirmándose este hecho en los resultados obtenidos experimentalmente. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 162.

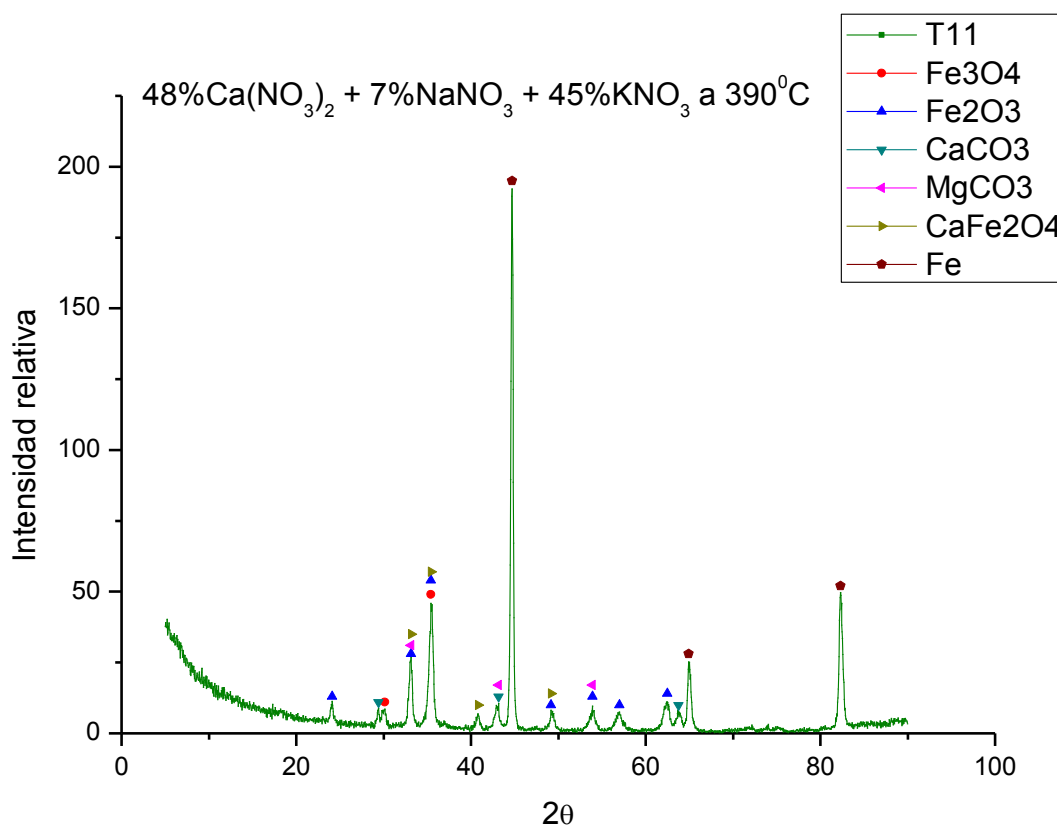


Figura 162: DRX acero T11 al término del ensayo de corrosión

Como en anteriores resultados los principales productos de corrosión obtenidos son hematita y magnetita, así como productos insolubles en la sal, tales como carbonatos de calcio y magnesio.

En este caso es importante destacar la formación de la especie CaFe_2O_4 , la cual, y debido al elevado contenido en nitrato de calcio de esta mezcla, se forma por interacción de CaO con la estructura de la hematita. Este efecto, así como la sustitución de cationes Mg^{2+} por Ca^{2+} en la magnesioferrita (MgFe_2O_4) fue ampliamente desarrollado por los autores S. D. Chhaya et al [252].

El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal en la que estaba contenido el acero T11 durante las 2000 horas en las que se extiende el ensayo, se muestra en la figura 163.

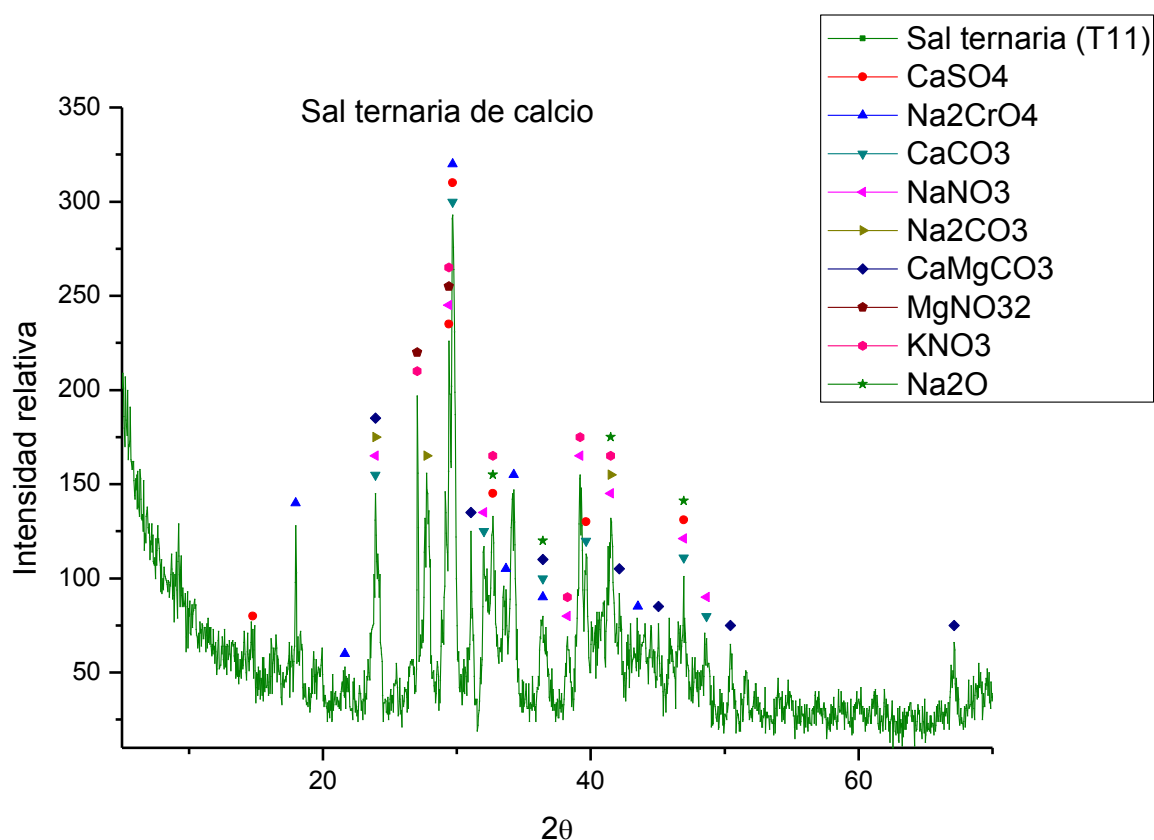


Figura 163: DRX realizado en la sal en contacto con el acero T11 al término del ensayo de corrosión

Es importante destacar entre los productos detectados en el análisis de rayos X de la sal, la especie Na_2CrO_4 , la cual justifica la ganancia de masa final del acero al perder el carácter protector generado por el cromo en tiempos previos de exposición. Junto con esta especie de cromo, son detectadas especies que pueden crear problemas de erosión al precipitar como sulfatos y carbonatos de calcio, sodio y magnesio.

Acero T22:

El aspecto superficial de la muestra T22 tras 2000 horas de exposición en la mezcla ternaria de calcio, aparece reflejado en la figura 164.

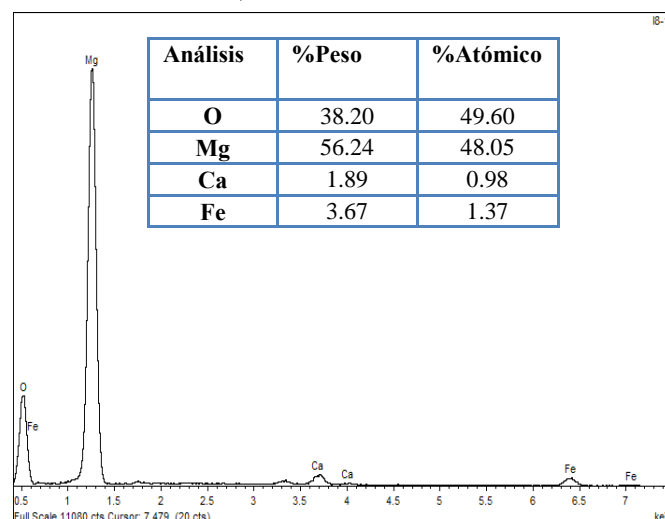
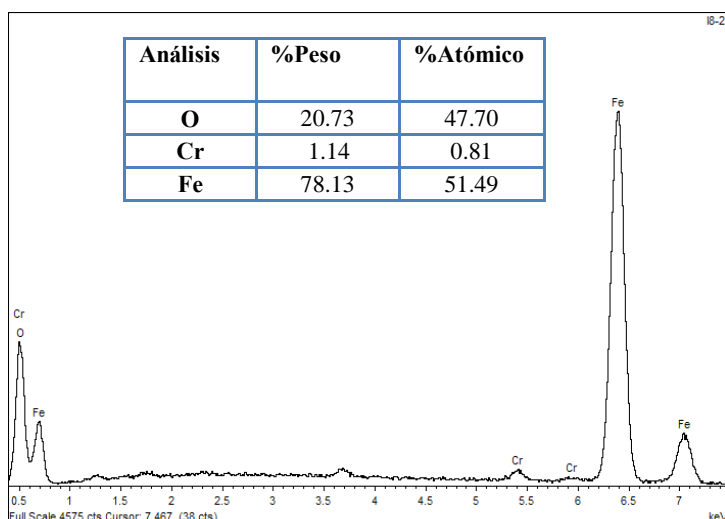
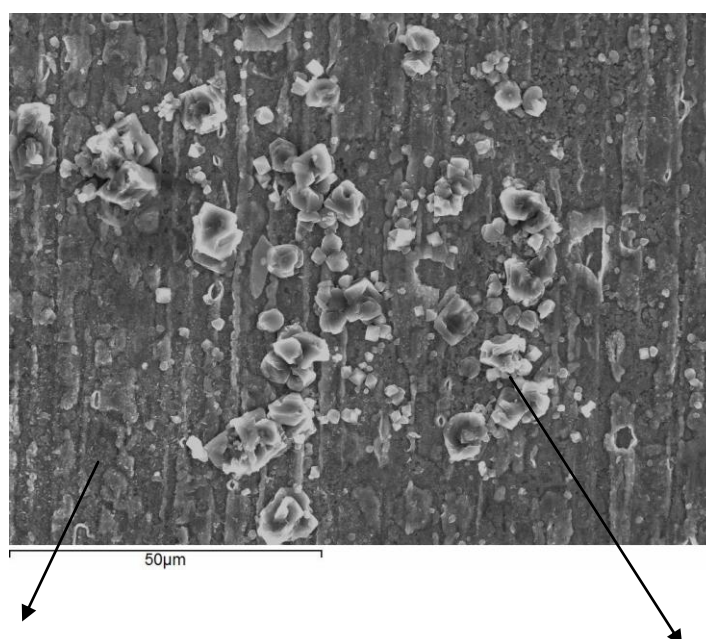


Figura 164: Aspecto superficial acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla ternaria de calcio con análisis EDX sobre capa de corrosión inferior y en crecimientos granulares.

Al igual que el comportamiento observado en el acero T11, se detectan partículas de MgO en la superficie del material, aunque en este caso si se ha detectado contenido en cromo en la capa generada superficialmente en el material. El estudio transversal de la muestra al término del ensayo (2000 horas), se observa en la figura 165 y revela el mejor comportamiento frente a la corrosión respecto a los otros dos aceros ensayados en este medio, ya que se detecta contenido en cromo en la capa de oxidación, el cual dota a la misma de un carácter más protector.

Análisis	O	Mg	Ca	Cr	Mn	Fe
2A	23.07	0.36	1.07	0.92	0.33	74.24
2B				2.91	0.62	96.46

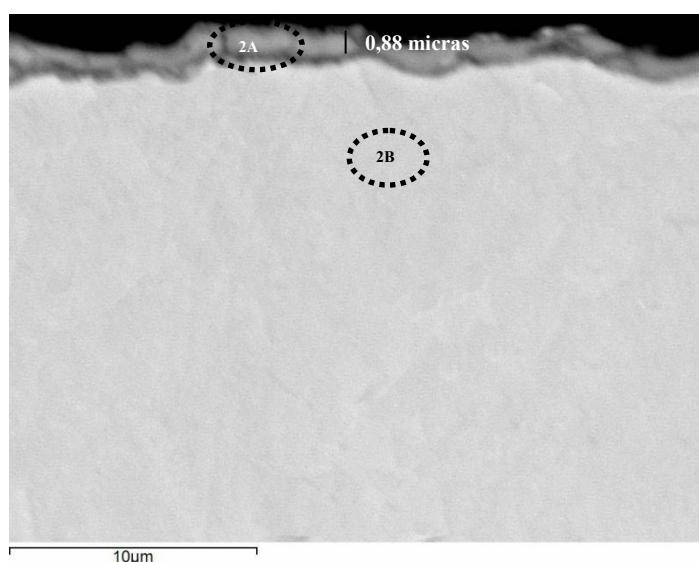


Figura 165: Estudio transversal del acero T22 inmerso en sal ternaria de calcio a 390°C

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X (figura 166) confirman la presencia de una espinela de magnesio y cromo

El ensayo fue realizado mediante un ángulo rasante, al presentar el material una capa de corrosión muy delgada, llegándose a detectar el material base en dicho análisis.

Junto con la detección de este compuesto con carácter protector (MgCr_2O_4), el análisis de rayos X también detecta la señal correspondiente al producto de corrosión hematita, así como carbonatos insolubles en la sal.

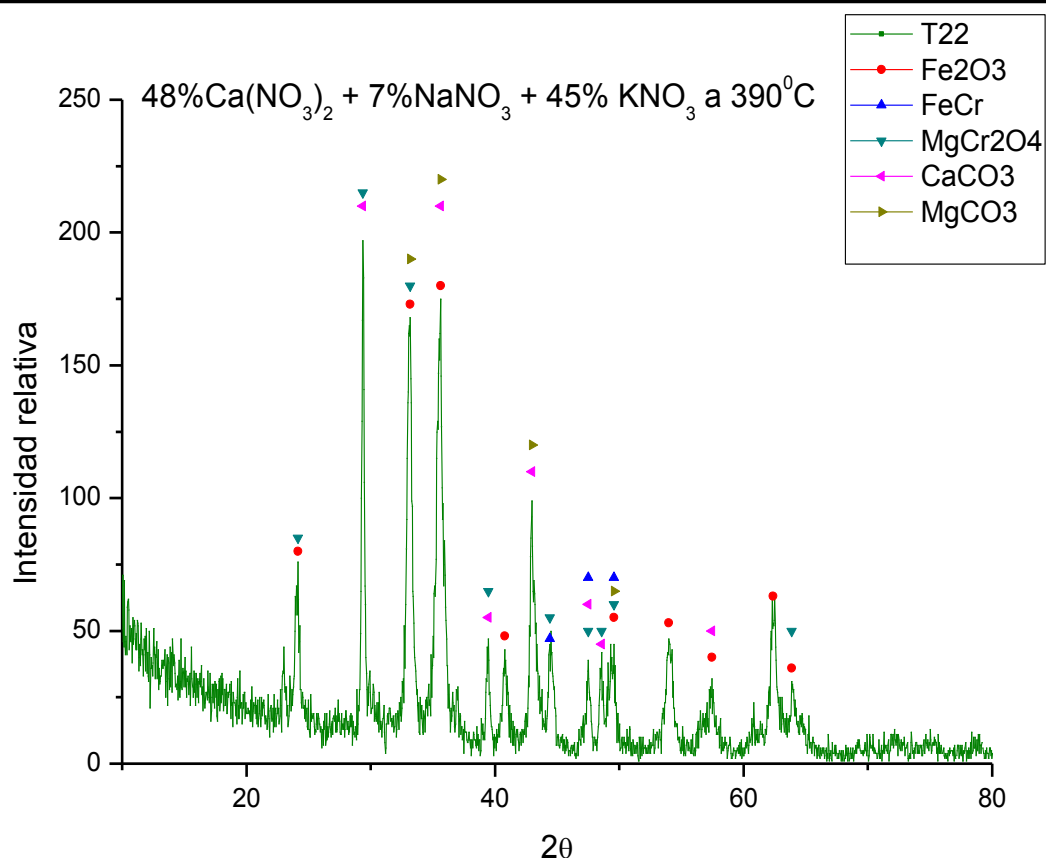


Figura 166: DRX acero T22 al término del ensayo de corrosión

El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal en la que estaba contenido el acero T22 se muestra en la figura 167.

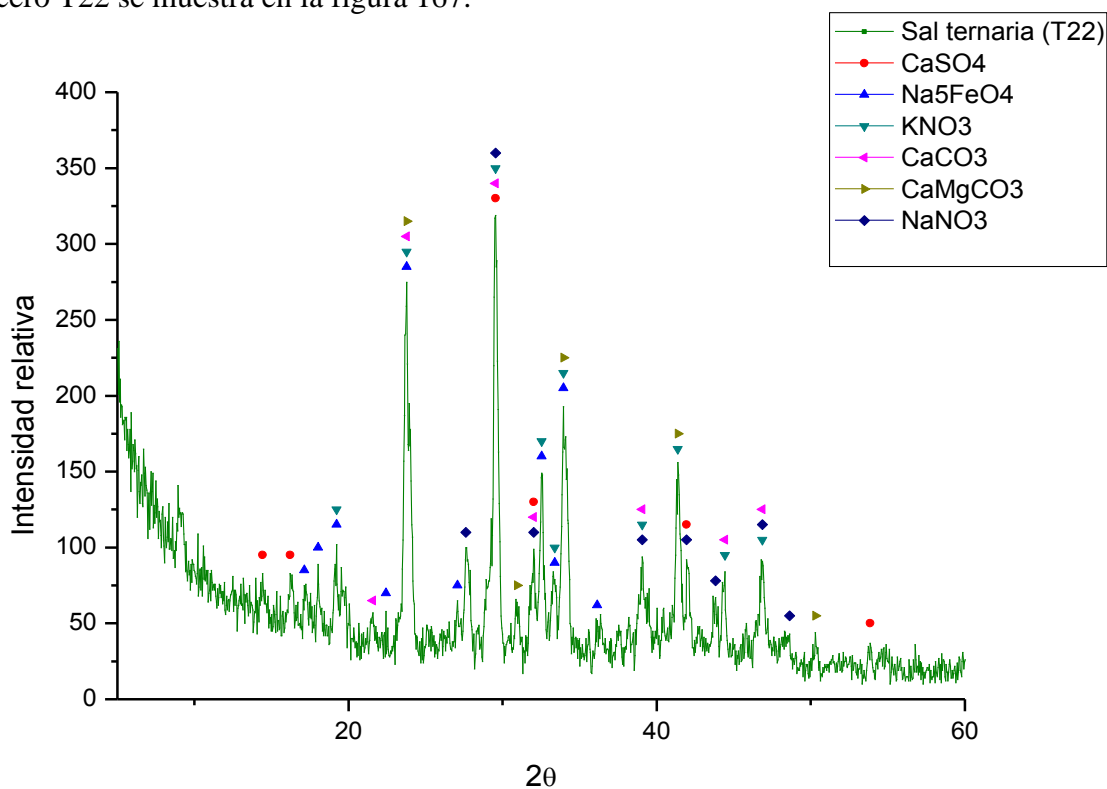


Figura 167: DRX realizado en la sal en contacto con el acero A1 al término del ensayo

Junto con los sulfatos y carbonatos insolubles detectados en la sal, se obtiene Na_5FeO_4 , compuesto formado al aumentar la basicidad de la sal, hecho que favorece la incorporación de iones sodio en este tipo de compuestos. Este fenómeno fue estudiado por H. Hakim et al. [253], los cuales realizan un estudio termodinámico basándose en las diferencias de potencial de pO^{2-} , sugiriendo este hecho.

Por último, y para completar los análisis realizados en el estudio de corrosión a elevada temperatura, se han llevado a cabo diferentes análisis químicos de elementos de interés antes y después del ensayo de corrosión, obteniéndose los resultados reflejados en la tabla 15.

Tabla 15: Análisis químico realizado en la sal

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl^- (%)	0,078	0,10	0,099	0,10
SO_4^{2-} ($\mu\text{g/g}$)	290,29	744	602	811
Ca ($\mu\text{g/g}$)	90033,08	67915	90186	84813
Cr ($\mu\text{g/g}$)	<1	<1	<1	<1
Fe ($\mu\text{g/g}$)	<1	<1	<1	<1
Mg ($\mu\text{g/g}$)	69,36	47	38	37
Humedad (%)	4,83769	0,59	1,2	0,60
NO_2^- ($\mu\text{g/g}$)	8,015	305	578	164

El contenido en cloruro es algo superior al inicial, de donde se deduce que algo de perclorato está descomponiéndose, aunque el contenido de cloro en la sal es muy bajo y no tiene un efecto determinante en la corrosión de estos aceros. En general estos análisis, confirman el buen comportamiento de los aceros frente a la corrosión. No fue detectado contenido de hierro en la sal, y los valores de humedad en la mezcla son bajos. Los niveles de magnesio presentan un contenido similar, detectándose menores valores en los aceros bajos en cromo, hecho consecuente con la formación de especies de magnesio en estos aceros, no determinándose contenidos elevados en la sal.

Por último, el contenido en sulfatos es elevado y se han detectado sulfatos de calcio, principalmente, aunque su presencia no ha determinado modificaciones en la viscosidad obtenida.

6.4.3 Discusión de resultados

El estudio térmico realizado en la mezcla ternaria 48%Ca(NO₃)₂ + 7% NaNO₃ + 45%KNO₃ determina que el punto de fusión de esta mezcla es de 130,61°C, mejorando considerablemente los resultados obtenidos en este punto con la mezcla binaria usada actualmente.

Los otros dos parámetros analizados mediante estas técnicas (capacidad calorífica y estabilidad térmica), determinan un valor de Cp de 1,272 J/ g °C a 390°C y una temperatura de estabilidad máxima de 524,34°C. Los valores aportados por la bibliografía para esta sal son escasos, encontrándose valores poco precisos y a temperaturas no superiores a los 300°C. Kearney et al. [213] indican el potencial de esta sal, proponiendo unos valores de 1,44 J/g °C y 500°C para la capacidad calorífica y la estabilidad térmica, respectivamente. Estos autores indican que la viscosidad relativa de la sal a 300°C es 6,37cp.

El estudio realizado en la presente tesis amplía el rango de temperaturas analizadas para la viscosidad, parámetro muy importante para los requerimientos industriales de la sal, haciendo especial hincapié en los resultados obtenidos a temperaturas próximas al punto de fusión, y detectándose su disminución a medida que se aumenta la temperatura.

El estudio de la sal se ha completado con un análisis de corrosión a elevada temperatura, caracterizándose metalográficamente la corrosión producida en un acero al carbono (A1) y dos aceros con bajo contenido en cromo (T11 y T22), así como los parámetros más importantes a controlar en la sal antes y después del estudio isoterma de corrosión.

La ganancia de masa gravimétrica para estos aceros presenta unos valores aceptables para validar su uso en centrales con colectores cilindro parabólicos, ya que el acero A1 es el que presenta mayor ganancia de masa, estando ésta en torno a 0,7 mg/cm² y obteniéndose un espesor metalografico de 1,5 micras, lo cual corresponde a una velocidad de corrosión de 0,00075 micras/hora.

Los aceros con bajo contenido en cromo presentan aún mejores resultados frente a la corrosión, detectándose ganancias de masa en torno a $0,2 \text{ mg/cm}^2$. El estudio metalografico de estos dos aceros así como las técnicas de caracterización usadas, DRX y EDX, establecen que ambos aceros generan una capa protectora de cromo, siendo la generada en T22, la de mayor consistencia, presentando por tanto mayor ganancia de masa en la primera parte del ensayo. Al término del ensayo el contenido en cromo de la capa presente en el acero T11 se ha perdido, mostrando éste una ganancia final en tendencia ascendente, posiblemente más diferenciable si se hubiese continuado el ensayo en el tiempo.

La adición de calcio a mezclas de nitratos de sodio y potasio disminuye considerablemente los puntos de fusión de las mismas, y trae consigo una mejora exponencial de la corrosión provocada en los aceros al carbono y de bajo contenido en cromo. Por otro lado, el valor de la capacidad calorífica se ve disminuido frente a la sal binaria solar, necesitándose más cantidad de sal para igualar el poder calorífico de la sal binaria; pese a ello el coste energético que se ahorraría en la planta al trabajar a menores temperaturas de congelación así como la disminución en el gasto de materiales de circulación de la sal, hacen de la mezcla $48\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 7\% \text{NaNO}_3 + 45\% \text{KNO}_3$ una de las sales con mayor futuro en la industria solar en los próximos años.

6.5 Mezcla ternaria $20\% \text{LiNO}_3 + 52\% \text{KNO}_3 + 28\% \text{NaNO}_3$

Como se ha comentado en la introducción teórica, otro de los aditivos analizados en esta tesis va a ser el nitrato de litio. En este caso se va a analizar la influencia de la adición de este componente a los nitratos constitutivos de la sal binaria solar. Actualmente no se conoce con exactitud la composición eutéctica para la mezcla ternaria de los nitratos de litio, sodio y potasio, acotándose dicha composición al siguiente rango:

- 12-30% LiNO_3
- 17-33% NaNO_3
- 40-70% KNO_3

En función de los rangos referenciados en la bibliografía [133, 244, 254, 255] y del diagrama de fases experimental (figura 28) propuesto por J. Cordaro et al. [137, 138], la mezcla elegida para el estudio presenta una composición de 20%LiNO₃ + 52%KNO₃ + 28%NaNO₃.

6.5.1 Caracterización térmica de la sal

El análisis térmico mediante DSC realizado a los componentes de la mezcla ternaria de litio, se muestra en la figura 168.

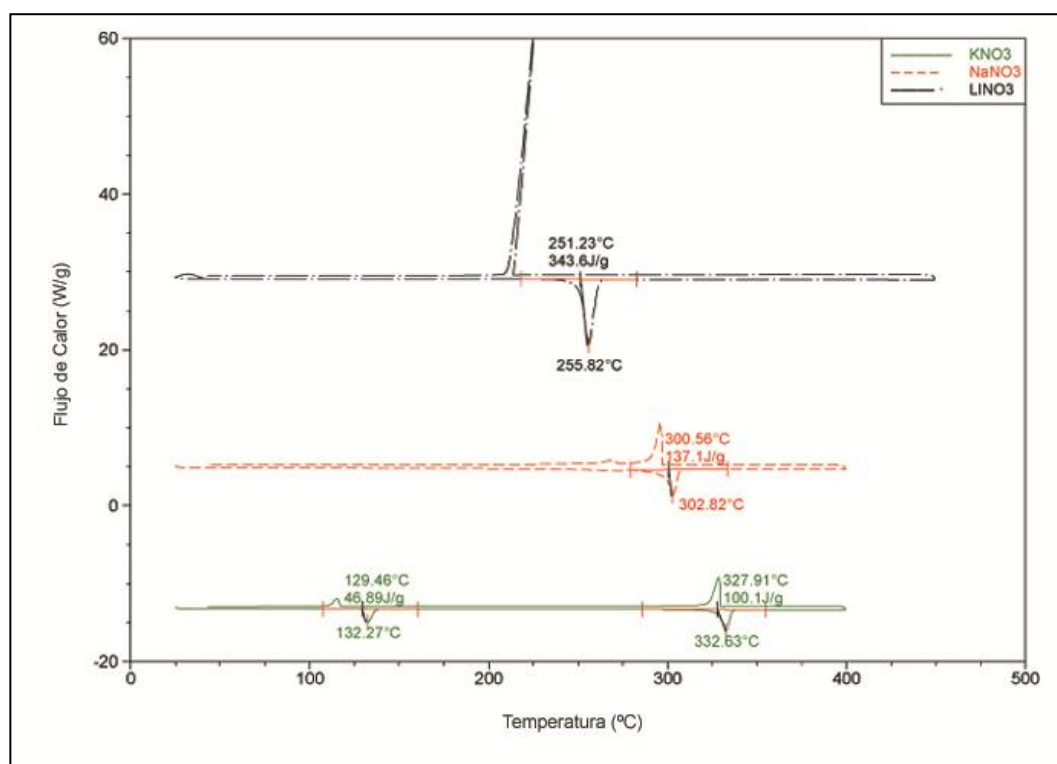


Figura 168: DSC componentes usados en mezcla ternaria de litio

Dicha figura, introduce el estudio térmico del LiNO₃, el cual no había sido comentado hasta el momento. Para este componente se observa una fusión a 255,82°C, siendo necesaria una mayor ΔH de fusión que para los anteriores componentes, es decir, 343,6 J/g. El estudio térmico de la mezcla ternaria de litio de composición 20%LiNO₃ + 52%KNO₃+28%NaNO₃ (figura 169) refleja una primera señal a 76,5°C correspondiente a la pérdida del contenido en agua de la mezcla, junto a la señal correspondiente a la fusión de la mezcla a 130,15°C. La energía requerida para fundir la mezcla es 125 J/g.

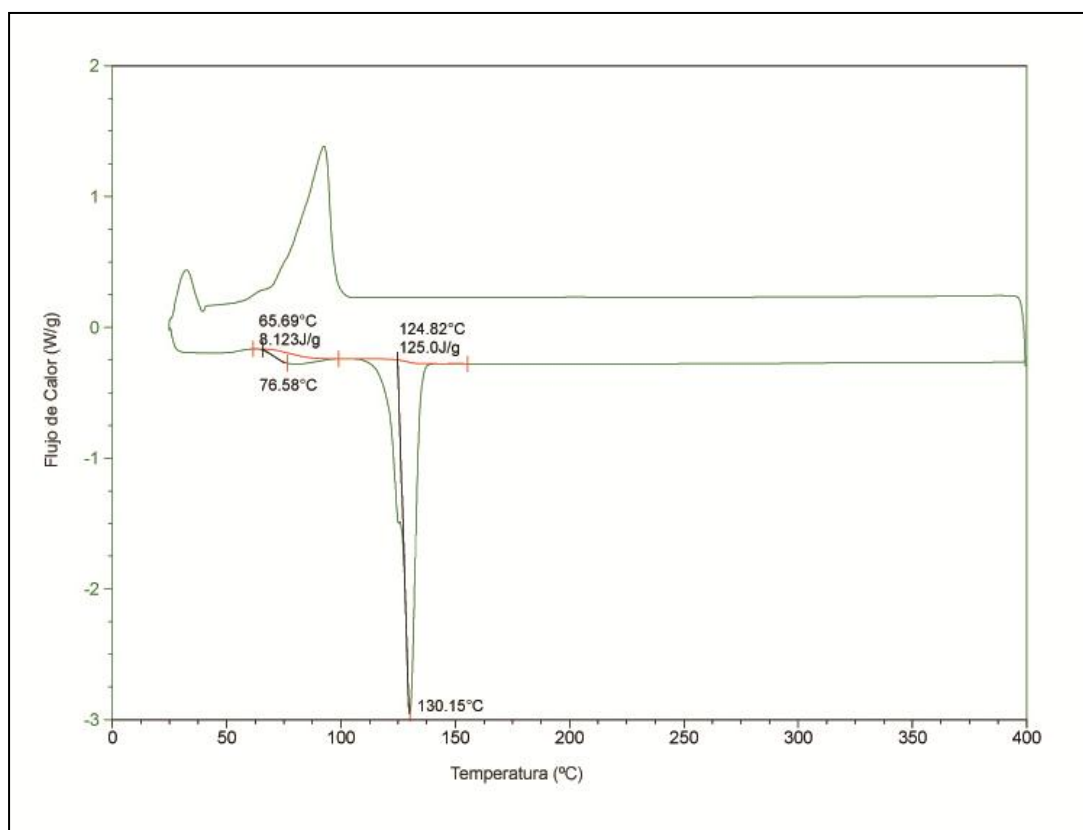


Figura 169: Análisis térmico de la mezcla 20%LiNO₃ + 52%KNO₃ + 28%NaNO₃.

Los crisoles usados para estos ensayos están cerrados herméticamente, debido a este hecho, el vapor de agua liberado queda retenido en la parte superior del crisol. Al producirse el enfriamiento de la muestra, este vapor va deslizándose por las paredes del crisol y los resultados de cristalización de la mezcla aparecen enmascarados con este hecho, observándose una sola transición a menor temperatura que la fusión en la etapa de calentamiento. Debido a este hecho, en todos los estudios realizados en esta tesis se han tomado los valores obtenidos en las etapas de calentamiento.

La curva de descomposición térmica (figura 170), presenta una clara subida en peso a 456,1°C para a continuación comenzar la descomposición, fijándose como temperatura máxima de descomposición (pérdida del 3% en peso) en 586,32°C.

Esta subida en peso, responsable del aumento en la estabilidad térmica en las sales con contenido en LiNO₃, corresponde a la formación de Li₂O₂ y Li₂O. T. Wang et al [140], han determinado este hecho recientemente, identificando esas fases de litio al término del ensayo térmico.

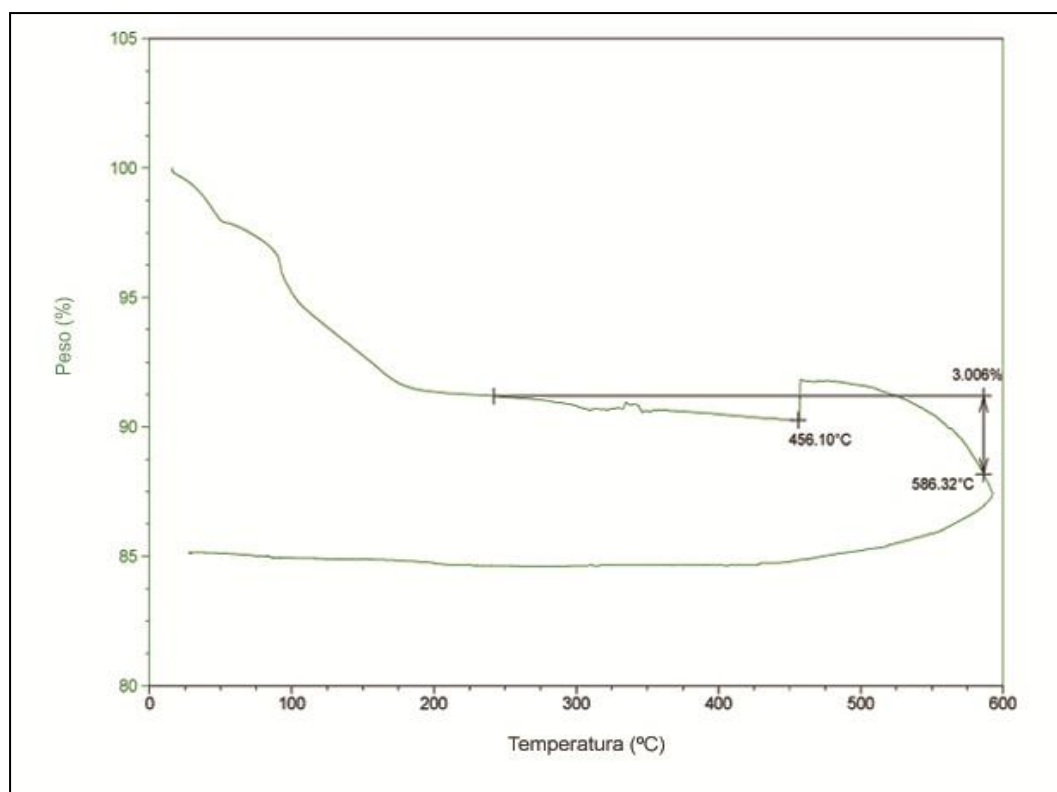


Figura 170: Curva de descomposición térmica (TGA) de la mezcla ternaria de litio

La pérdida inicial de peso, es debida al contenido en agua de la mezcla, ya que ésta presenta una mayor solubilidad en nitrato de litio en comparación con el nitrato de sodio y potasio respectivamente [105].

Al igual que en anteriores mezclas, se ha analizado el aspecto de la sal a diferentes temperaturas, manteniéndose dicha estabilización de la temperatura durante 2 horas. El aspecto visual encontrado se muestra en la siguiente figura.

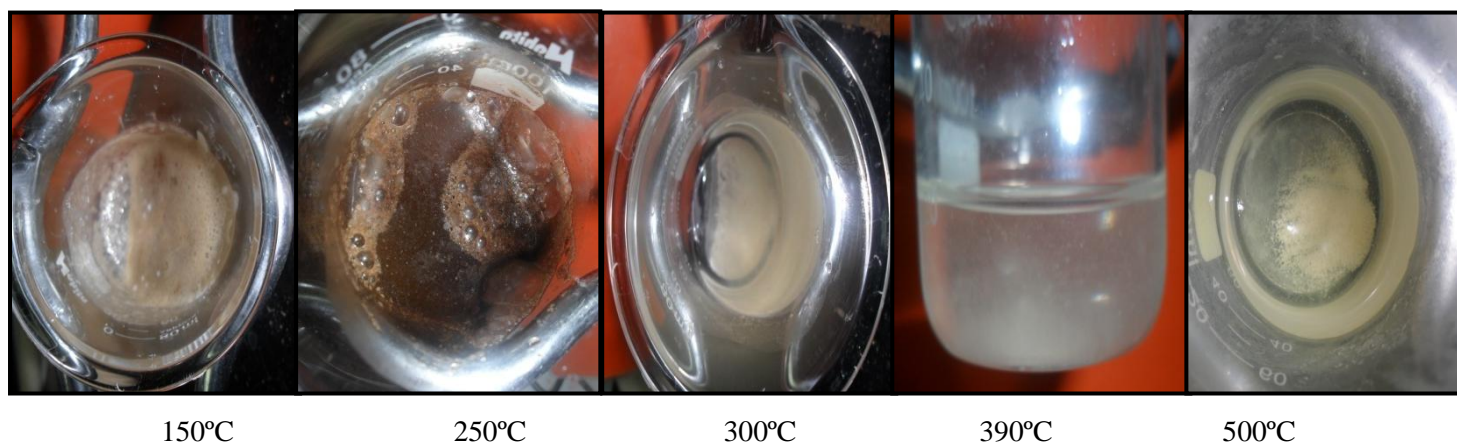


Figura 171: Aspecto visual de la mezcla ternaria de litio a 150, 250, 300, 390 y 500°C

A 150°C la muestra presenta un aspecto fundido, aunque se generan espumas en la superficie, debido principalmente a la falta de homogeneidad en el fundido y al tener contenido en agua la mezcla. A 250°C, de forma similar a anteriores mezclas estudiadas, la sal torna a un color más oscuro, al empezar a darse reacciones de reducción de nitratos en la sal, para ir cambiando a un color más claro a medida que se aumenta la temperatura, alcanzándose una fluidez total y cristalinidad a la temperatura de trabajo de la central solar parabólica, 390°C.

A 500°C se puede observar en la sal cierto contenido sólido en el fondo del vaso, el cual corresponde a los sólidos de litio, Li_2O y Li_2O_2 , formados al comienzo de la descomposición de la sal.

El estudio de la capacidad calorífica, realizado mediante análisis térmico modulado en la sal, presenta el siguiente resultado observado en la figura 172.

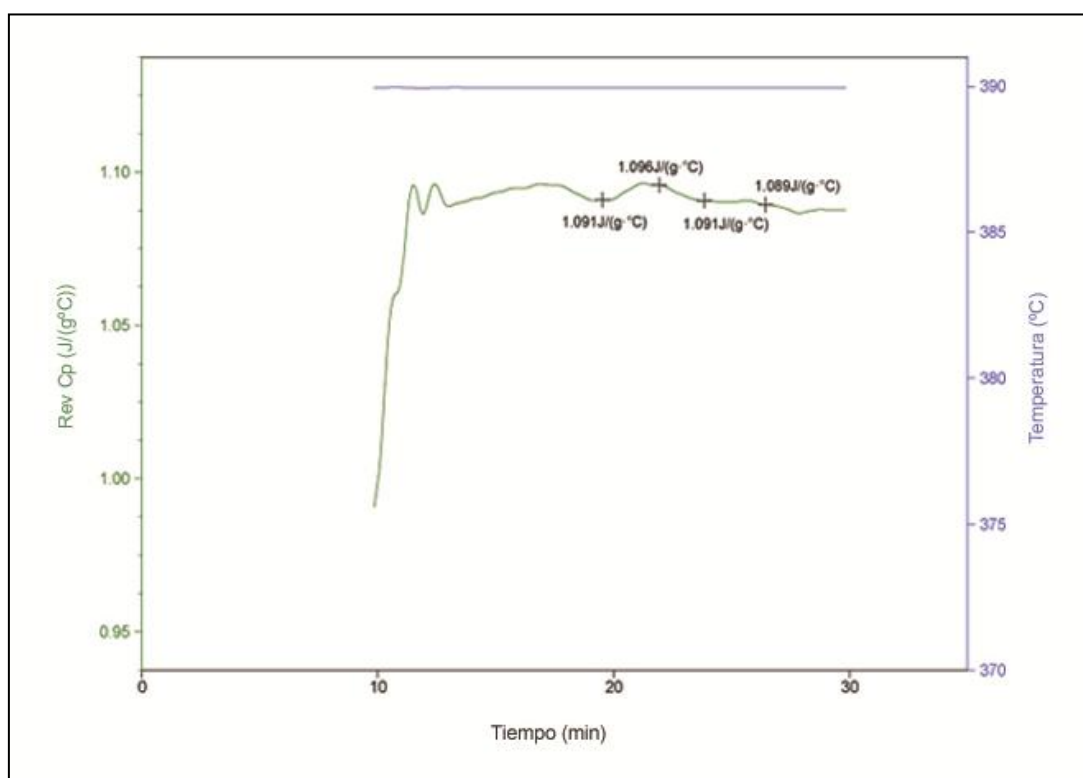


Figura 172: Capacidad calorífica de la sal ternaria de litio a 390°C.

El valor obtenido para la capacidad calorífica de la sal a 390°C es de 1,091 J/g °C, el más bajo encontrado en las mezclas diseñadas en esta tesis.

Viscosidad:

La viscosidad obtenida en este caso para la mezcla sólida, realizada en el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT), presenta los siguientes resultados que se muestran en la figura 173, para una velocidad de cizalla de 10 a 100 s^{-1} .

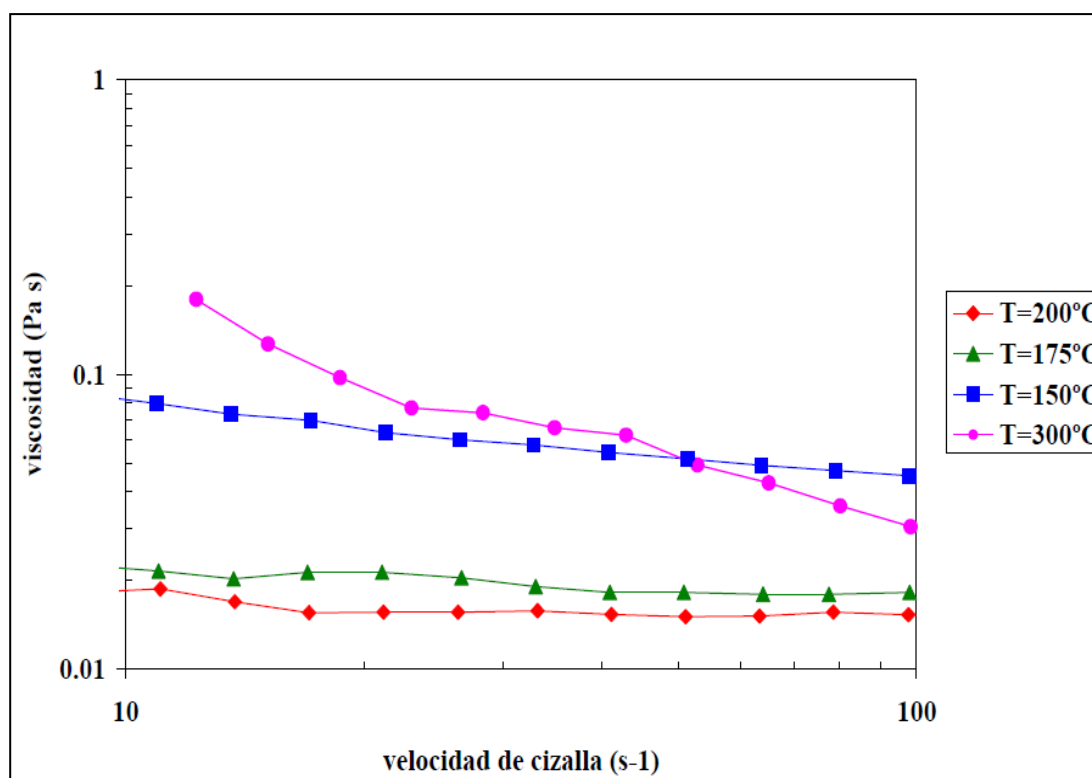


Figura 173: Viscosidad obtenida para la mezcla ternaria de litio en el rango de temperaturas 150-300°C

Los resultados obtenidos muestran una disminución de la viscosidad con el tiempo, salvo en el caso de los resultados obtenidos a 300°C que muestran un valor descendente en función de la velocidad de cizalla. Dicho ensayo debería haberse extendido a lo largo del tiempo para la velocidad de cizalla máxima, ya que dicho valor de viscosidad estará con toda seguridad por debajo del valor de 15cp obtenido en la tabla 16 para la temperatura de 200°C.

Se toman como los valores más representativos los obtenidos a la máxima velocidad de cizalla ($100s^{-1}$).

Tabla 16: Viscosidades obtenidas a diferentes temperaturas para la sal ternaria de litio.

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa s)	Viscosidad (cP)
150	0,045	45
175	0,018	18
200	0,015	15
300	0,03	30

Conductividad eléctrica mediante EIS:

Se han realizado medidas de impedancia electroquímica con el fin de saber la resistencia eléctrica del electrolito líquido, que en este caso es una sal fundida. Las temperaturas de análisis para la sal ternaria de litio son 200, 300, 390 y 500°C, cuyos valores obtenidos mediante los diagramas de Nyquist individualmente, permiten construir la grafica 174, en la que se muestra la evolución de la resistividad de la sal a lo largo de la temperatura.

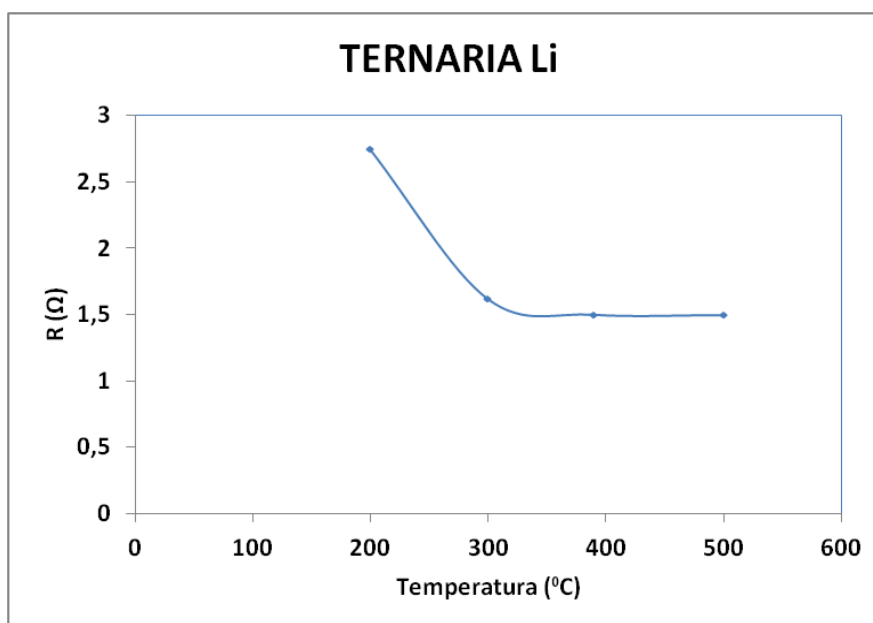


Figura 174: Resistividad del electrolito frente a la temperatura en la sal ternaria de litio

La resistividad presentada en la sal disminuye con la temperatura manteniéndose en 1,5Ω desde 300 a 500°C, del mismo modo que anteriores sales estudiadas.

6.5.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura

Como en las sales anteriores, los aceros testados en el medio salino a 390°C son aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas.

La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros se muestra en la figura 175.

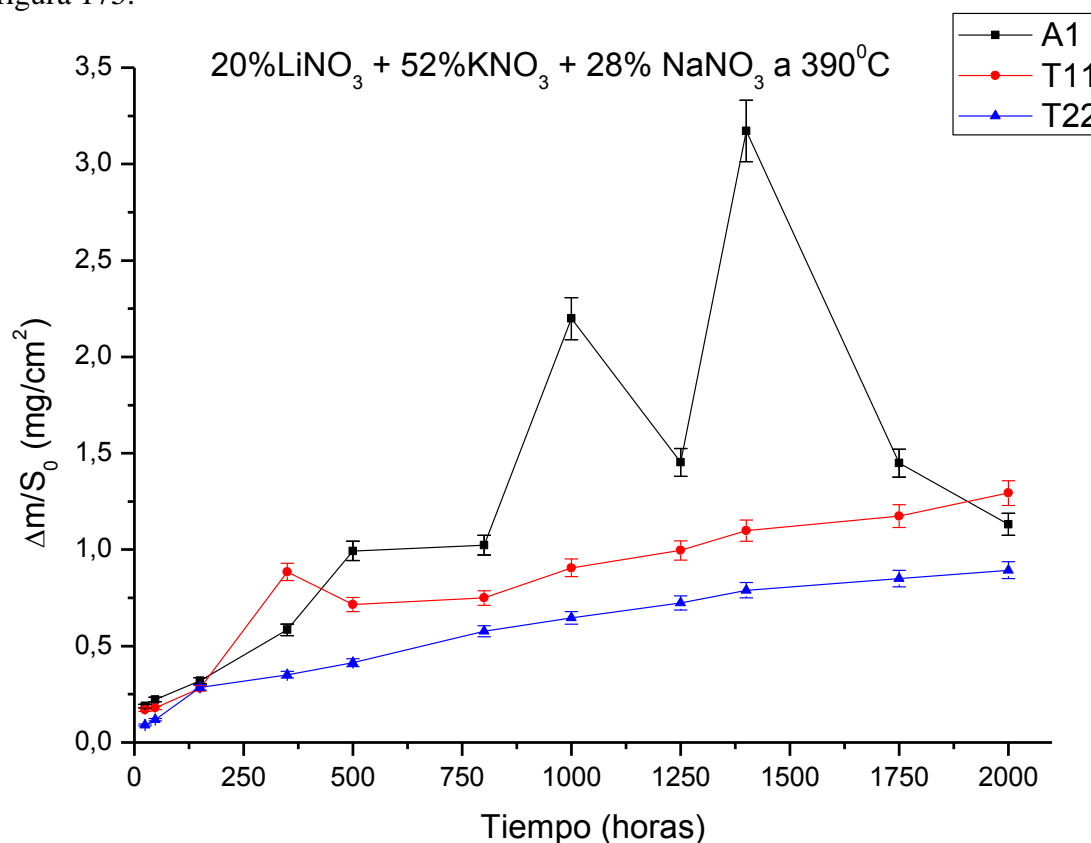


Figura 175: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal ternaria de litio a 390°C durante 2000 horas

El acero A1 (sin contenido en cromo) presenta la mayor ganancia de masa, presentando a partir de 750 horas de exposición, un crecimiento de masa irregular, con diferentes ganancias y pérdidas de peso. Por el contrario, la ganancia de masa experimentada en los aceros T11 y T22 es más prolongada con respecto al tiempo, manteniéndose siempre la tendencia del acero T11 ligeramente por encima del acero T22.

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que en ellos ocurren y que justifiquen las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1

Como se observa en la figura 176, el acero A1 presenta una ganancia de masa irregular, con continuas subidas y bajadas en la masa por unidad de superficie. Para explicar dicho comportamiento se ha realizado un estudio microestructural del acero mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), tanto superficial como transversalmente. La figura 176 muestra el aspecto superficial de la muestra tras 2000 horas de exposición, así como un análisis mediante EDX de las partículas encontradas en la superficie:

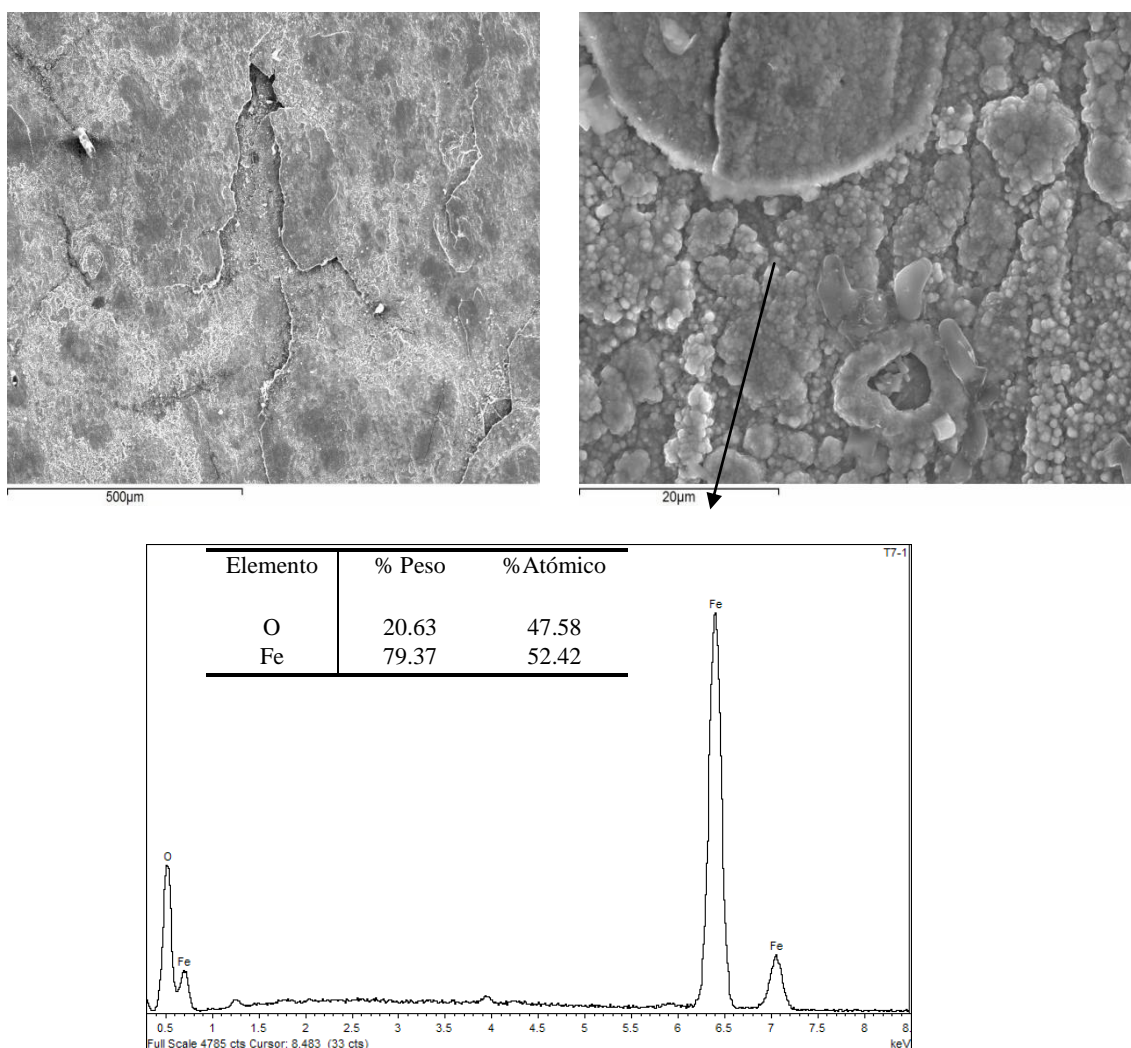


Figura 176: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria de litio durante 2000 horas

Como se observa en la figura 171 la capa de oxidación formada es muy frágil, encontrándose zonas con desprendimiento de capa, las cuales explican las continuas subidas y bajadas en la ganancia de masa.

El análisis EDX realizado en la superficie del material determina que la composición de la capa de oxidación analizada es óxido de hierro. El estudio transversal de la muestra, tras 1500 horas de inmersión (mayor ganancia de masa encontrada), se observa en la siguiente figura.

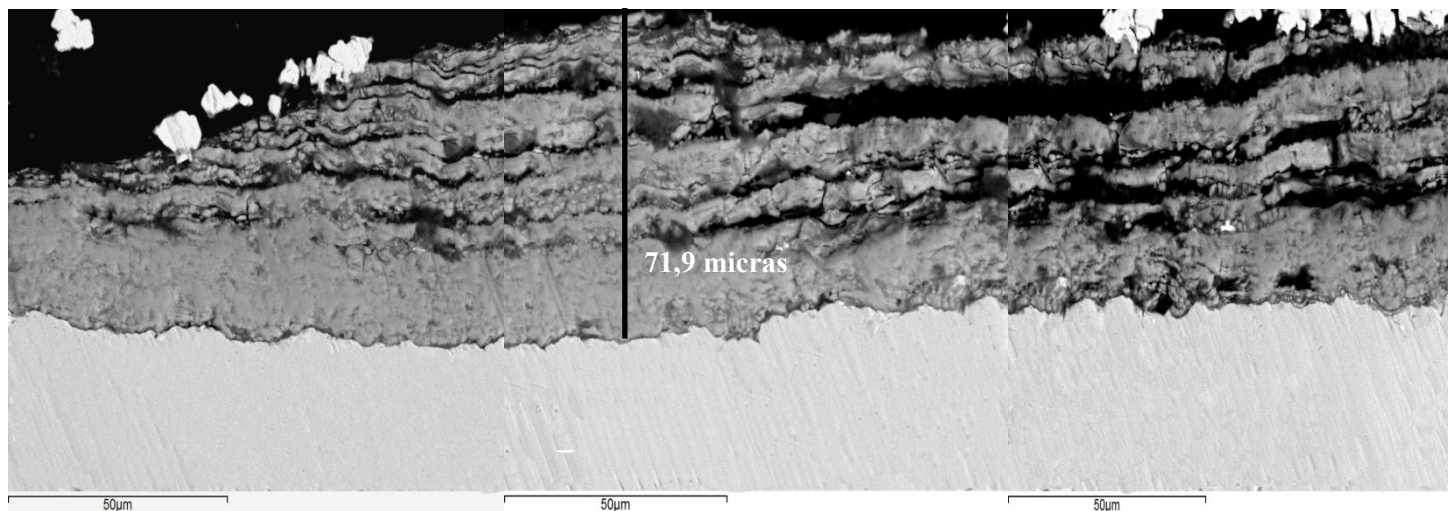


Figura 177: Análisis transversal probeta A1 tras 1500 horas de inmersión en la mezcla ternaria $20\%LiNO_3+52\%KNO_3+28\%NaNO_3$

La capa de óxido más próxima al sustrato presenta un aspecto más compacto y a medida que se va aumentando el espesor, ésta se va delaminando y desprendiéndose las capas de óxido a la sal. El estudio transversal (figura 178) al término del ensayo, presenta una capa más compacta en las proximidades del sustrato y un menor espesor (9,189 micras), tal y como se esperaba a la vista de la ganancia de masa gravimétrica, al haberse desprendido gran cantidad de óxido.

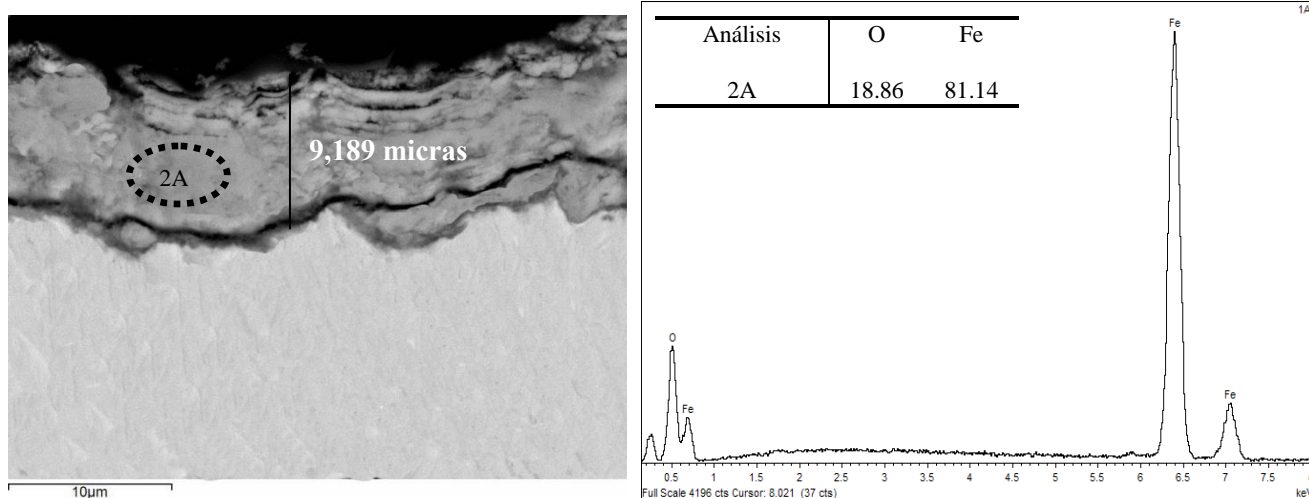


Figura 178: a) Análisis transversal probeta A1 tras 2000 horas de ensayo b) Análisis EDX

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 179.

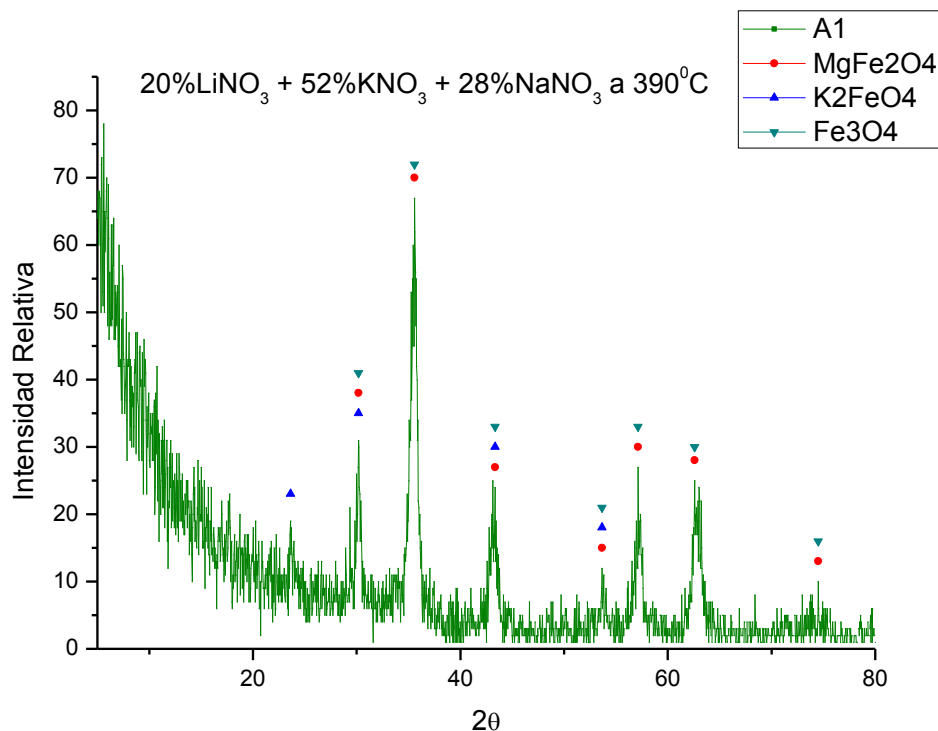
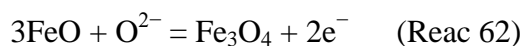
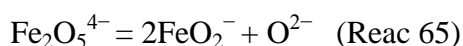
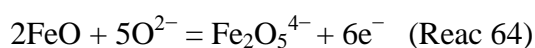


Figura 179: DRX en acero A1 tras 2000 horas de inmersión en mezcla ternaria de litio

Se obtienen magnetita y magnesioferrita como principales productos de corrosión. Entre estos compuestos se establecen tensiones, generadas en su crecimiento y debido a sus diferentes coeficientes de expansión térmica, las cuales van a ser responsables del desprendimiento de las mismas. Es importante destacar la formación del óxido detectado, K_2FeO_4 , formado a través de FeO , el cual no ha sido detectado experimentalmente al no ser estable por debajo de $575^\circ C$, por lo que se descompone en magnetita, mediante las siguientes reacciones:



Del mismo modo puede reaccionar con oxígeno del medio, obteniéndose finalmente FeO_2^- , mediante la siguiente reacción:



Este ion va a reaccionar con facilidad con los óxidos de potasio (KO_2), generados las sales de nitratos, obteniéndose el compuesto detectado mediante rayos X.



La formación de estos óxidos se detecta en la parte más externa de la capa de oxidación y hasta el momento solo habían sido detectados, los correspondientes al sodio, NaFeO_2 , sin embargo en este medio y al aumentarse el contenido en nitrato de potasio en la sal, se obtiene dicho compuesto. Por otro lado los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 180.

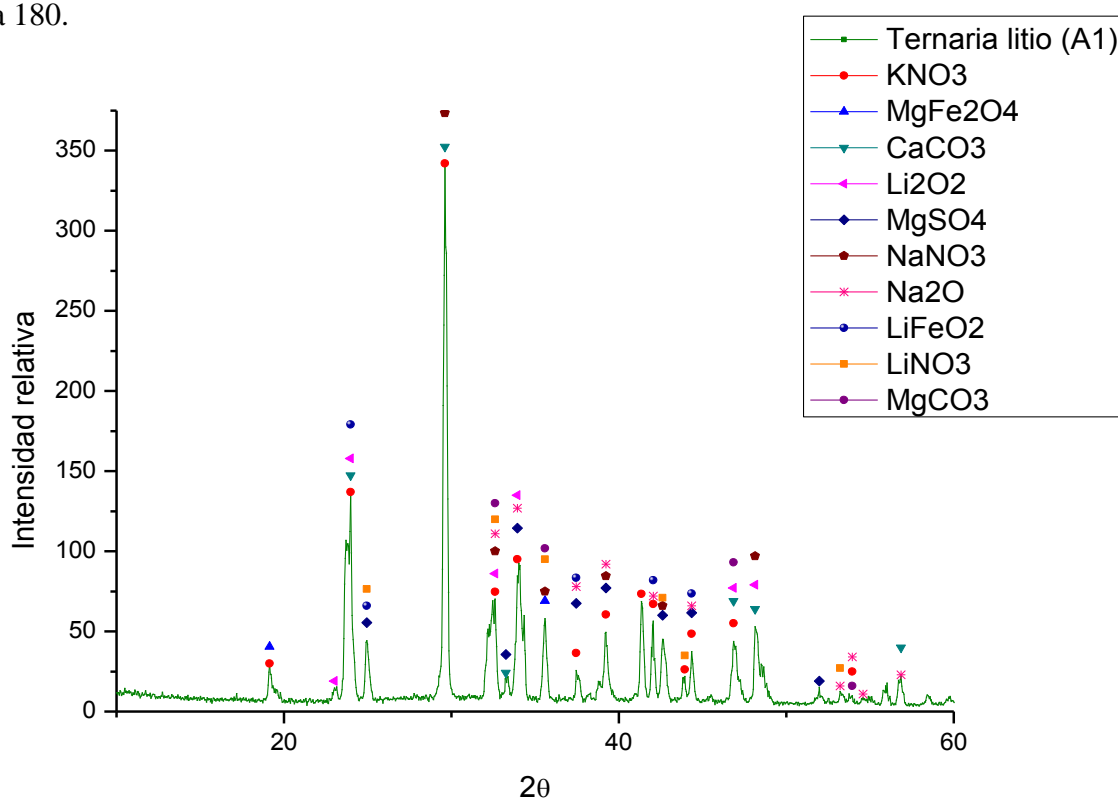
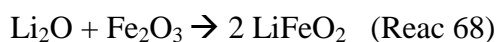


Figura 180: Estudio de rayos X en la sal ternaria de litio en contacto con el acero A1 al término del ensayo.

Como era de esperar se obtienen compuestos con contenido en hierro desprendidos en la sal, MgFe_2O_4 y LiFeO_2 . Este último compuesto no había sido detectado hasta el momento y su formación viene asociada a la siguiente reacción:



A parte de los sulfatos y carbonatos obtenidos en la sal, cabe destacar la detección del compuesto Li_2O_2 , el cual, y junto al Li_2O (reactivo de la reacción anterior), son los responsables de la subida en masa y consecuente mejora en la estabilidad térmica de las sales con contenido en litio obtenida en el análisis de TGA mostrado en la figura 170.

Acero T11:

El aspecto superficial de la muestra T11 tras 2000 horas de exposición en la mezcla ternaria de calcio, aparece reflejado en la figura 181, junto con el análisis EDX de las partículas formadas en la superficie.

Elemento	% Peso	% Atómico
O	28.88	57.62
Mg	3.37	4.42
Fe	65.37	37.36

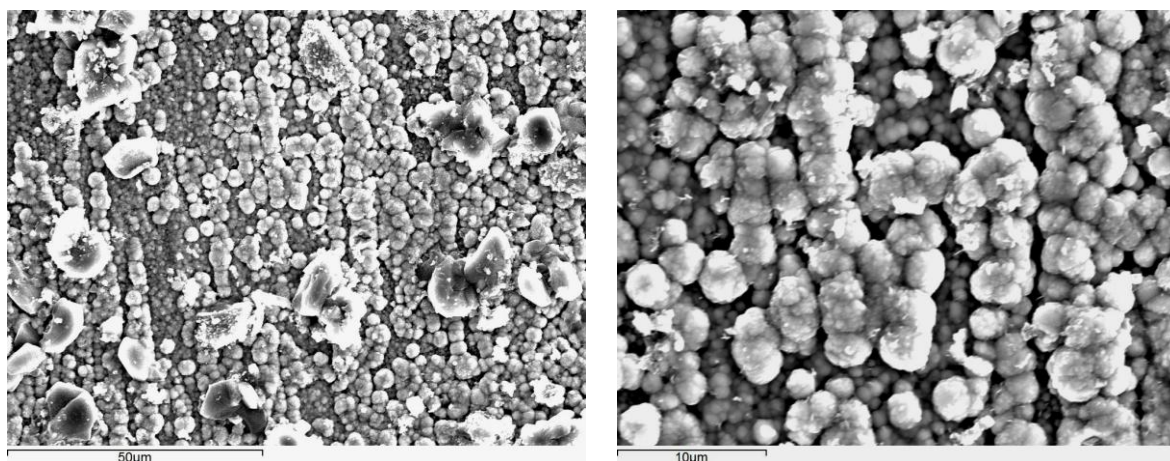
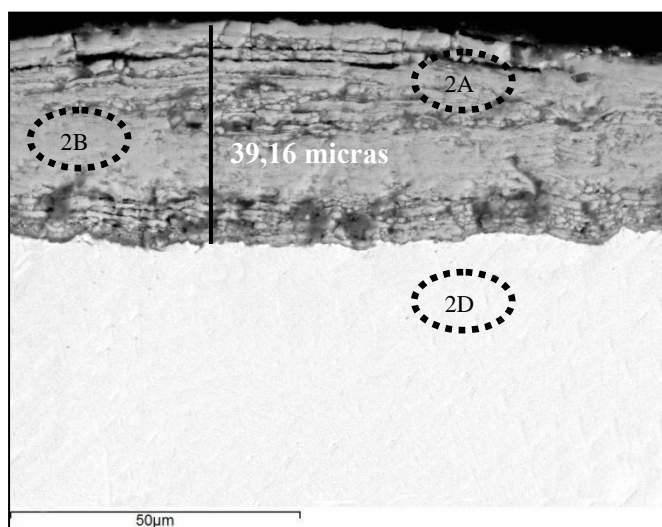


Figura 181: Análisis superficial del acero T11 en contacto con la sal ternaria de litio durante 2000 horas

Se detecta una capa de oxidación con mayor contenido en hierro y oxígeno, así como la presencia de partículas superficiales con un pequeño contenido en magnesio.

El estudio transversal de dicha muestra se observa en la figura 182.



Análisis	O	Mn	Fe
2A	23.11	0.31	76.57
2B	20.75	0.89	78.36
2D		0.65	99.35

Figura 182: Estudio transversal del acero T11 a inmerso en sal ternaria de litio a 390°C

El acero T11 presenta capas de oxidación menores (39,16 micras) que para el acero A1, presentando éstas un aspecto más compacto que en el caso anterior. A la vista de los análisis EDX realizados, se detecta algo de difusión de manganeso desde el material, el cual dota a la capa de óxido de mayor consistencia frente a las tensiones térmicas de conformación que provocaba la fragmentación del óxido en el caso anterior. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 183.

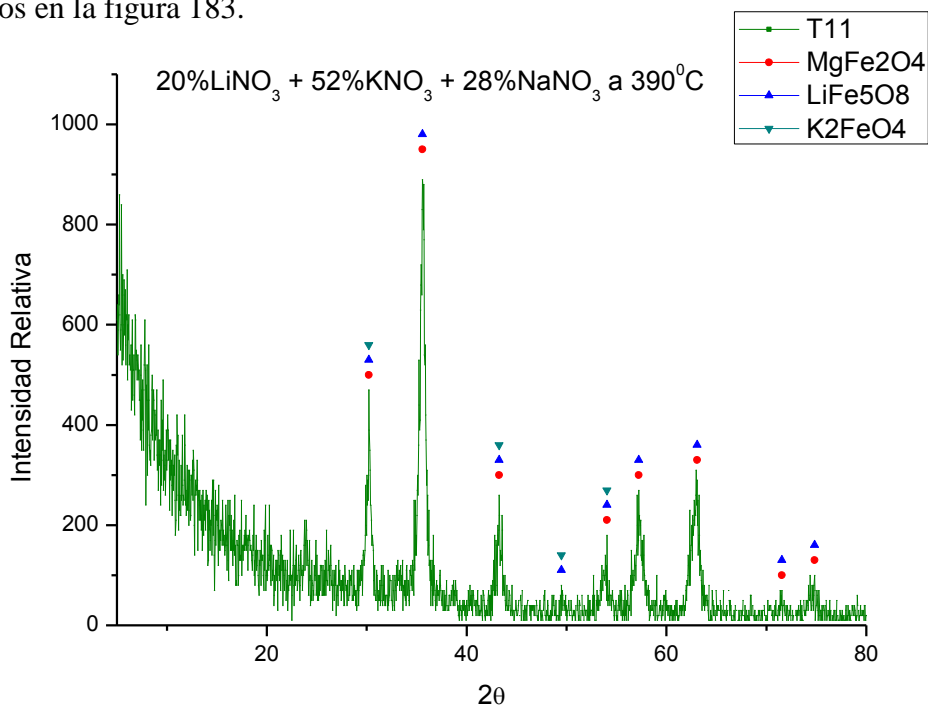
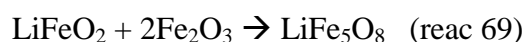


Figura 183: DRX acero T11 al término del ensayo de corrosión

Como en el caso anterior, se ha obtenido magnesioferrita (MgFe_2O_4) y K_2FeO_4 , como productos de corrosión en el acero. Junto a estos compuestos, se ha detectado LiFe_5O_8 , el cual se genera a partir de la reacción de LiFeO_2 (formado mediante la reacción 69) con dos moléculas de hematita:



Los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 184.

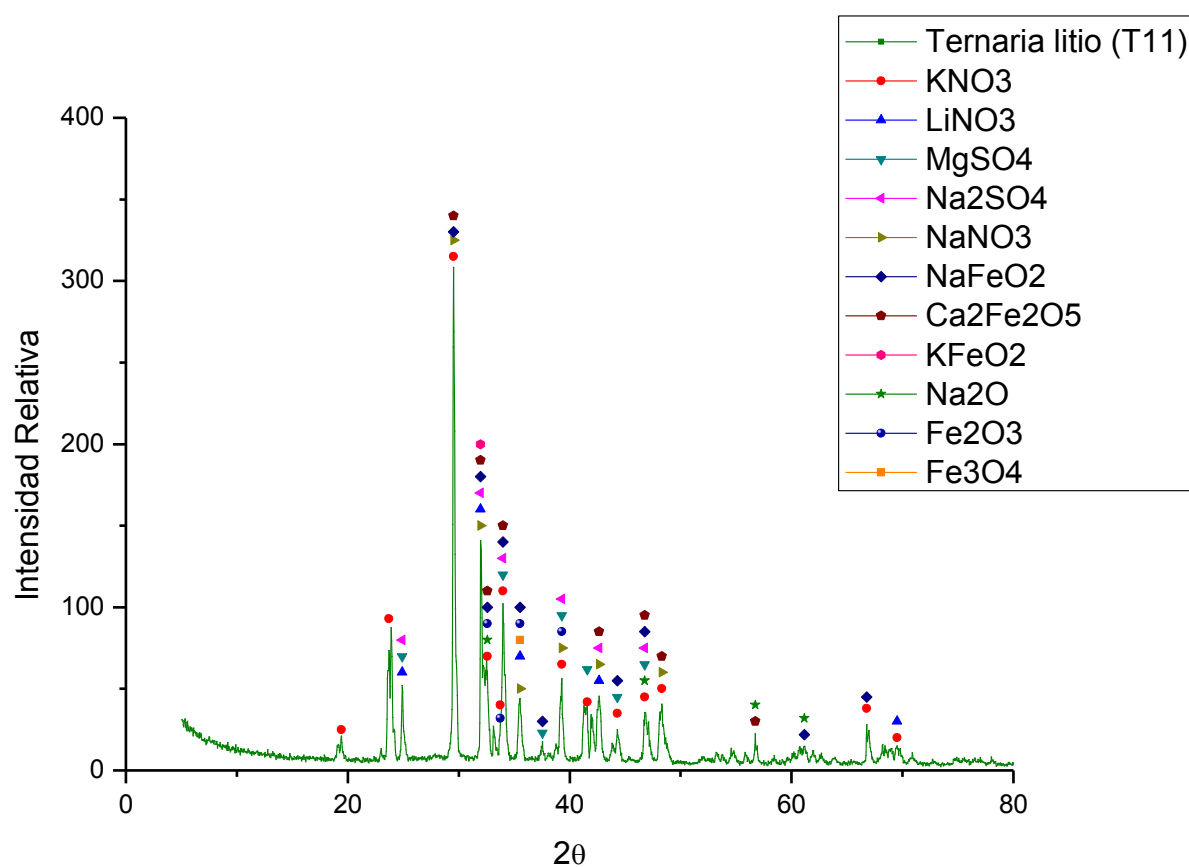


Figura 184: DRX realizado en la sal e contacto con el acero A1 al término del ensayo de corrosión

Se detectan en la sal compuestos de hierro desprendidos del material base, los cuales han sido cuantificados en la tabla 17, correspondiente a los análisis químicos realizados en la sal en contacto con cada acero al término del ensayo.

Se obtienen desprendimientos de productos de corrosión formados en la capa más externa: NaFeO_2 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y KFeO_2 , así como algún óxido más interno como hematita y magnetita.

Acero T22:

El aspecto superficial de la muestra T22 tras 2000 horas de exposición en la mezcla ternaria de litio, aparece reflejado en la figura 185:

Análisis	O	Mg	Fe
W9-1	33.93	60.27	5.80
W9-2	22.05	17.42	58.68

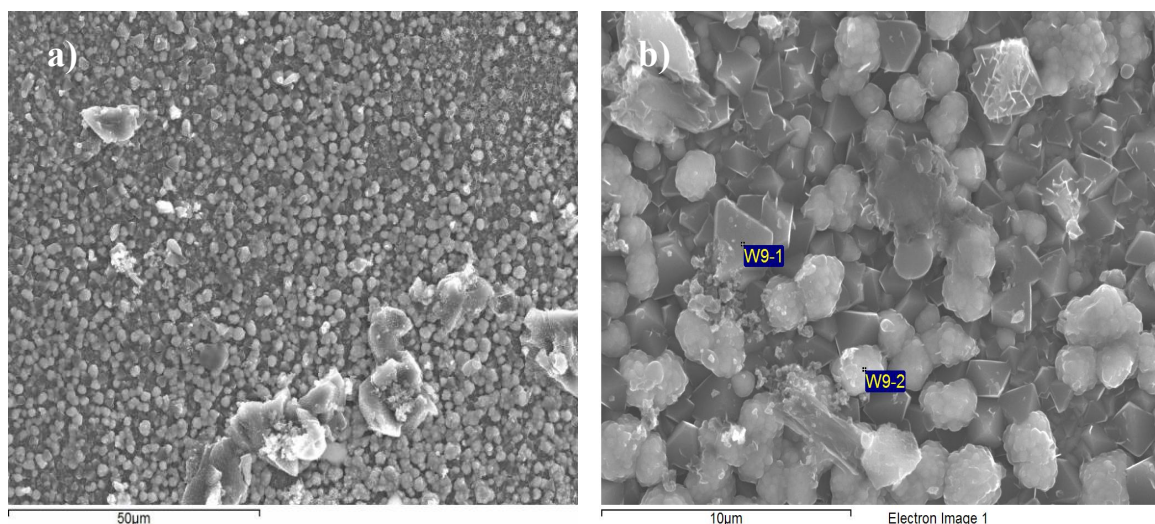


Figura 185: Aspecto superficial acero T22 a) inmerso durante 2000 horas en mezcla ternaria de litio con análisis EDX b) ampliación.

El análisis EDX realizado en la superficie del material, revela contenido en magnesio, oxígeno y hierro en las partículas encontradas en el material T22, mostrándose partículas romboédricas con mayor contenido en magnesio (análisis W9-1).

El estudio transversal de la muestra se observa en la figura 186, en el cual se observa cierto contenido en cromo en la parte más cercana al material base (análisis 2B), dotando al material de carácter protector frente al ataque corrosivo de las sales fundidas. El resto de análisis (2A) detecta óxido de hierro mayoritariamente.

Análisis	O	Cr	Fe
2A	33.09	0.27	62.03
2B	21.81	1.34	76.85
2C		2.25	97.75

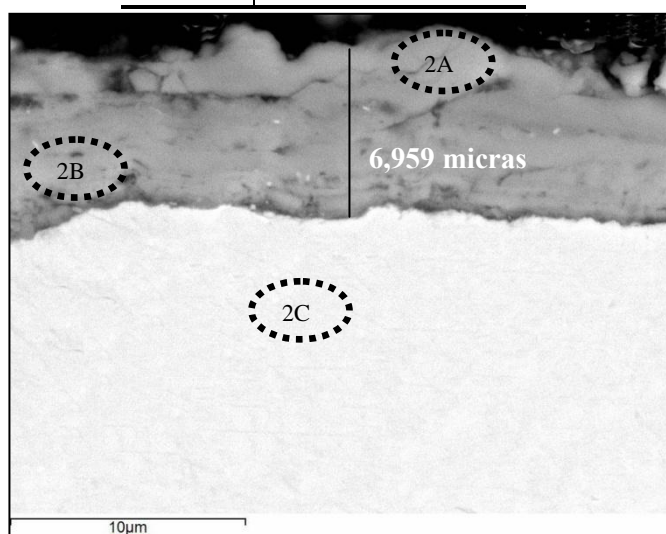


Figura 186: Estudio transversal del acero T22 inmerso en sal ternaria de litio a 390°C

El espesor metalográfico en este caso revela un mejor comportamiento en el medio salino estudiado, detectándose el menor espesor de capa (6,959 micras) de los tres aceros ensayados. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 187.

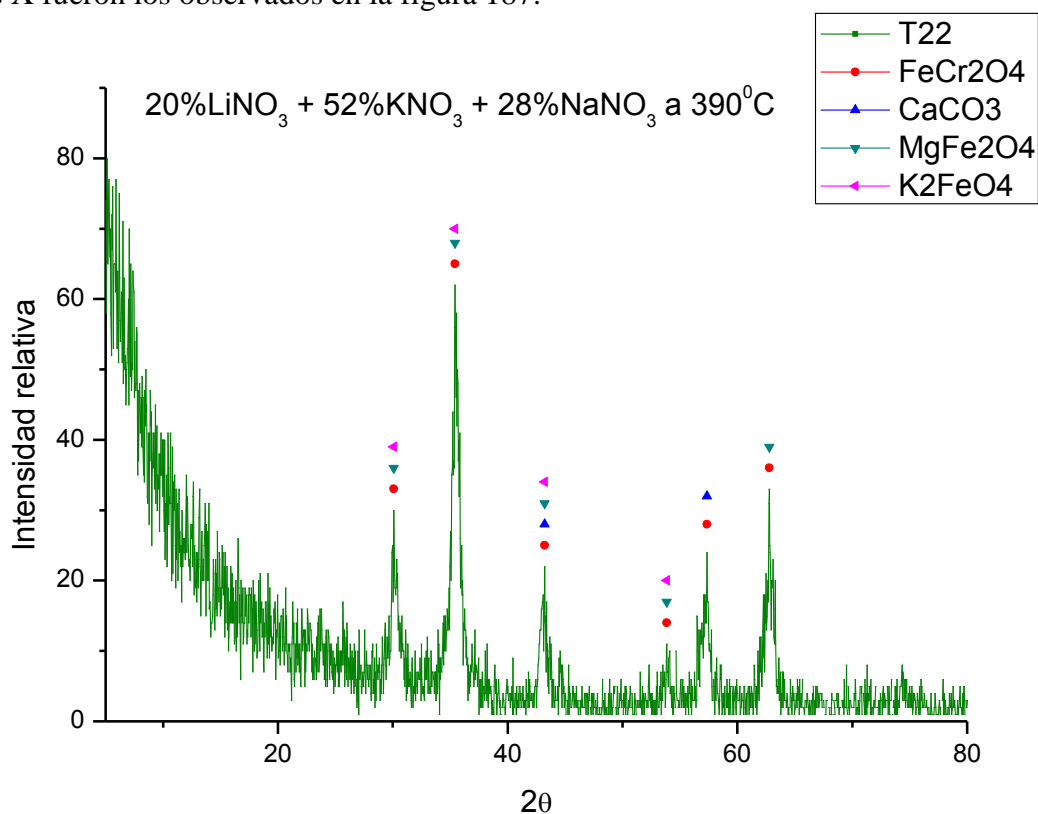


Figura 187: DRX acero T22 al término del ensayo de corrosión

Se confirma la presencia de la capa protectora FeCr_2O_4 y junto a este compuesto aparece la magnesioferrita, la cual se forma en la parte superior de la capa, zona más en contacto con la sal y donde se detecta más contenido en magnesio en el análisis superficial.

Al igual que en los aceros anteriormente estudiados en este medio, se obtiene K_2FeO_4 y carbonato de calcio, producto insoluble característico en estos nitratos. El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal en la que estaba contenido el acero T22 durante las 2000 horas en las que se extiende el ensayo, se muestra en la figura 188.

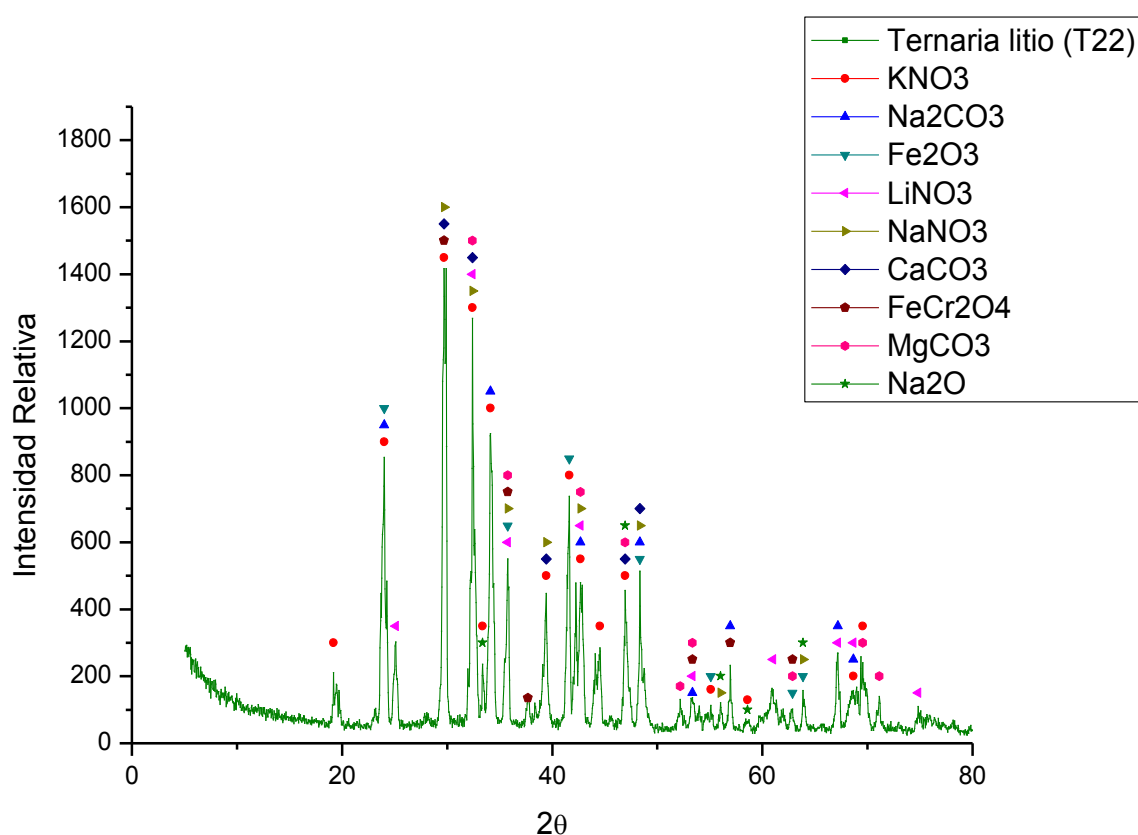


Figura 188: DRX realizado en la sal en contacto con el acero T22 al término del ensayo de corrosión

Se han detectado carbonatos de calcio, magnesio y sodio en la mezcla, los cuales pueden suponer un problema en la fluidez de la sal por las conducciones de la central. Pese a que el acero T22 presenta el mejor comportamiento frente a la corrosión de los tres aceros ensayados, se ha detectado algo de contenido en hematita en la sal tras el ensayo, así como una pérdida de parte de la capa protectora FeCr_2O_4 generada en el material.

Los resultados del análisis químico realizado antes y después del ensayo de corrosión, se muestran en la tabla 17.

Tabla 17: Análisis químico realizado en la sal al término del ensayo

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl ⁻ (%)	0,1646	0,19	0,19	0,19
SO ₄ ²⁻ (μg/g)	799,28	1396	959	1324
Ca (μg/g)	49,84	97	68	93
Cr (μg/g)	<1	-	<1	<1
Fe (μg/g)	<1	4,6	2,5	1,8
Mg (μg/g)	223,96	87	182	304
Humedad (%)	0,299	2,5	2,2	2,4
NO ₂ ⁻ (μg/g)	13,58	511	464	367

Los valores de cloruros se muestran muy estables en las tres muestras, sin mostrar unos valores elevados, que pudieran justificar el aumento de la corrosión en la mezcla ternaria de litio respecto a la de calcio. El contenido en sulfatos y calcio aumenta al final del ensayo, siendo importante controlar el contenido en sulfatos para su posible aplicación a nivel industrial.

Los valores obtenidos de hierro son consecuentes con los resultados metalográficos y de DRX obtenidos, al ser dichos niveles mayores (A1>T11>T22) en los aceros que sufren mayor degradación frente al medio salino.

Es importante destacar que los valores de humedad obtenidos al término del ensayo de corrosión son considerablemente mayores que los iniciales, parámetro que induce a favorecer el potencial corrosivo de la sal. Los valores de nitrito son mayores, lógicamente que los valores iniciales, al producirse la reacción de reducción de nitratos, mientras que el contenido en magnesio en la sal presenta valores en función de la cantidad de éste presente en el acero. Por ejemplo en el acero A1 se ha detectado contenido en MgFe₂O₄ como producto de corrosión en el acero por lo que el valor de magnesio en la sal es el menos importante de los tres.

6.5.3 Discusión de resultados:

El estudio térmico realizado en la mezcla ternaria 20% LiNO_3 + 28% NaNO_3 + 52% KNO_3 determina que el punto de fusión de esta mezcla es de 130,15°C, valor muy similar a la mezcla ternaria de calcio previamente estudiada. Los otros dos parámetros analizados mediante estas técnicas (capacidad calorífica y estabilidad térmica), determinan un valor de C_p de 1,091 J/ g °C a 390°C y una temperatura de estabilidad máxima de 586,32°C.

Este último parámetro es la mayor ventaja encontrada en la sal ternaria de litio, ya que aumenta considerablemente el valor máximo encontrado hasta el momento en las nuevas formulaciones de mezclas ternarias referenciadas en la bibliografía. Este aumento de la estabilidad térmica se debe a la formación de Li_2O_2 y Li_2O a 456°C, los cuales prolongan la estabilidad de la sal ternaria de litio.

Los valores referenciados por la bibliografía para esta sal son escasos, encontrándose valores poco precisos con respecto a la temperatura máxima de estabilidad térmica. Generalmente se establece como límite de trabajo los 500°C. La única referencia encontrada, corresponde al punto de fusión, la cual fue aportada por los autores Bradshaw et al. [134], los cuales establecen el punto de fusión para la mezcla 20% LiNO_3 + 28% NaNO_3 + 52% KNO_3 en 150°C, aunque no aportan diagramas térmicos ni composición detallada de las impurezas contenidas en la sal, como se propone en esta tesis. Por el contrario no se han encontrado referencias bibliográficas para los valores de capacidad calorífica y viscosidad obtenidos en este apartado.

El estudio de la sal se ha completado con un análisis de corrosión a elevada temperatura, caracterizándose metalográficamente la corrosión producida en un acero al carbono (A1) y dos aceros con bajo contenido en cromo (T11 y T22), así como los parámetros más importantes a controlar en la sal antes y después del estudio isoterma de corrosión.

Los estudios de ganancia de masa gravimétrica, para estos aceros, presentan una corrosión severa en el acero al carbono A1, donde se llegan a alcanzar 71,9 micras de espesor para la capa de corrosión.

La ganancia de masa para este acero presenta continuas subidas y bajadas en la ganancia, ya que como se comprueba en el estudio metalografico y de DRX, se producen continuos desprendimientos de capa en la sal. En este acero se detecta en la sal, el oxido Li_2O_2 , responsable de la mejora en la estabilidad térmica. Por el contrario el oxido Li_2O , también responsable de este efecto (y más estable termodinámicamente), reacciona con la hematita obteniéndose LiFeO_2 , como producto de corrosión en el material base.

En el acero con bajo contenido en cromo T11, la capa máxima de oxidación obtenida es de 31,16 micras, formando una capa más compacta de óxidos de hierro, MgFe_2O_4 y LiFe_5O_8 , principalmente.

En el acero T22 se detecta una capa protectora de espinela FeCr_2O_4 , junto con magnesioferrita principalmente. Esta protección del material dota al acero T22 de un mejor comportamiento frente a la corrosión, alcanzándose un menor espesor metalográfico de 6,9 micras.

Como conclusión, y a la vista de los resultados obtenidos en la mezcla ternaria de litio, se puede recomendar su uso en centrales cilindro parabólicas, al disminuirse considerablemente el punto de fusión de la sal binaria actualmente usada. Igualmente, el uso de esta sal conllevaría la eliminación del aceite sintético usado como receptor de la radiación solar, aumentándose la temperatura de trabajo máxima en el almacenamiento por encima de los 550°C , igualando dicho rendimiento con el de las centrales solares de receptor central.

Los resultados obtenidos en el estudio de corrosión desestiman el uso del acero A1, al verse bastante afectado por la corrosión, alcanzando un espesor máximo de 71,9 micras. Igualmente se valida el uso para los aceros T11 y T22.

Este último genera una capa protectora de cromo, ofreciendo un mejor comportamiento frente a la acción corrosiva de la sal.

6.6 Mezcla ternaria 30%LiNO₃+60%KNO₃+10%Ca(NO₃)₂ :

Hasta el momento se ha estudiado el comportamiento de la adición de litio y calcio, por separado, a la mezcla binaria de nitrato de sodio y potasio. Estas adiciones han provocado una disminución considerable en el punto de fusión de ambos fluidos, situándolo alrededor de los 130°C. En la adición de nitrato de calcio, se destaca la considerable reducción de la acción corrosiva de la sal, mientras que la adición de litio presenta como principal ventaja, el aumento de la estabilidad térmica.

Para intentar un efecto sinérgico entre ambos aditivos, se ha realizado el estudio conjunto de los dos componentes en una mezcla ternaria, apostando por un mayor contenido en litio (30%, intentando obtener mejores resultados en la temperatura máxima de trabajo) y un bajo contenido de nitrato de calcio (10%), para mejorar los resultados respecto a la corrosión provocada por la sal, sin influir en la descomposición térmica de la misma.

Respecto a la elección del tercer componente de la mezcla, existen pocas referencias de mezclas ternarias de esta composición en la bibliografía, únicamente las evaluadas por los laboratorios estadounidenses Sandia, donde los autores J. Cordaro y R. Bradshaw proponen tanto NaNO₃ como KNO₃ para su uso [134, 138, 185].

Este mismo laboratorio reporta un estudio de la viscosidad en las sales de nitrato, determinándose que las adiciones de nitrato de sodio incrementan dicho parámetro, y ya que esta característica es un parámetro crítico en las nuevas formulaciones de nitratos fundidos, se ha optado en la presente investigación por la elección de nitrato potásico como tercer componente de la mezcla [186].

6.6.1 Caracterización térmica de la sal

El análisis térmico realizado en la sal mediante DSC, con una rampa de calentamiento de 10°C/min y atmosfera inerte de nitrógeno, refleja la curva térmica obtenida en la figura 189.

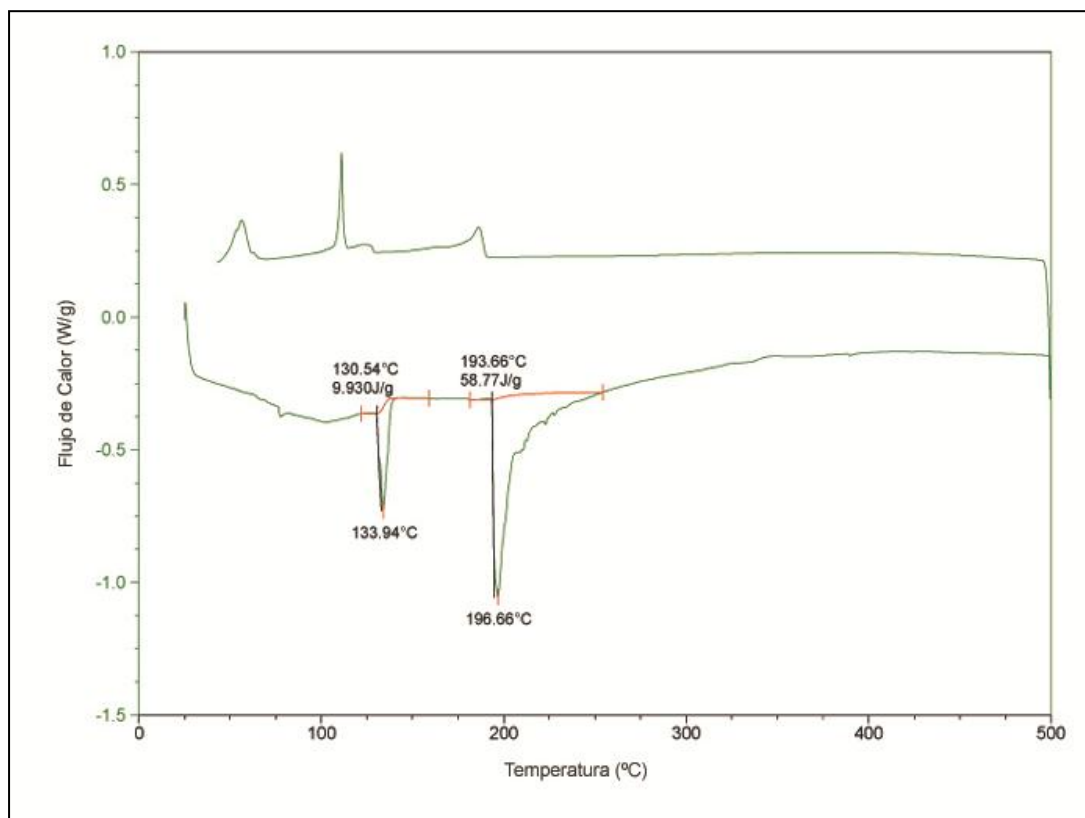


Figura 189: Análisis térmico de la mezcla 30%LiNO₃+60%KNO₃+10%Ca(NO₃)₂

De las dos señales obtenidas en la curva de calentamiento, a priori resulta complicado asignar la correspondiente a la fusión, ya que el primer pico a 133,94°C, puede deberse a la transición α - β (orden-desorden) del KNO₃, al tener la mezcla un elevado contenido en este componente.

Para discernir este hecho, se ha realizado una curva térmica cíclica, la cual consiste en realizar un primer ciclo hasta 200°C, seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente, para finalmente realizar de nuevo la curva térmica hasta 400°C.

El comentado ciclado término se refleja en la figura 190.

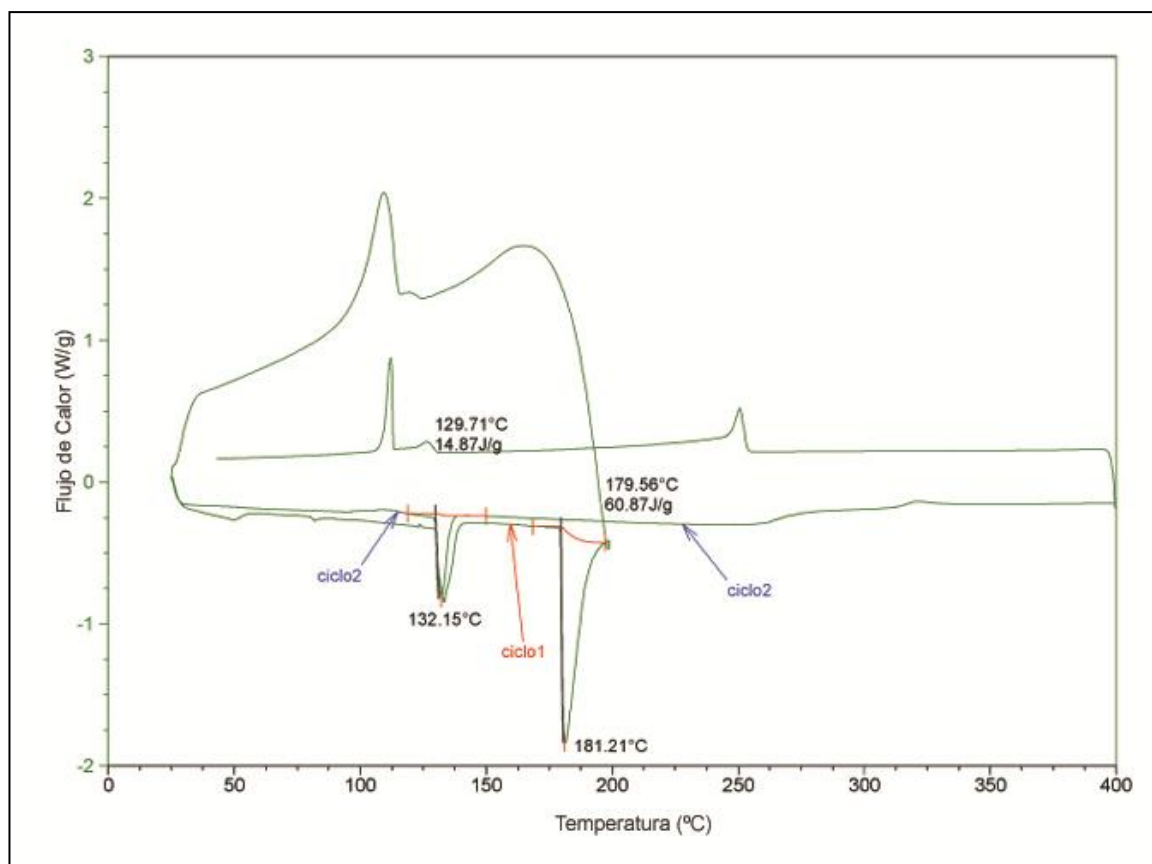


Figura 190: Ciclado térmico realizado en la sal ternaria de litio y calcio

En el primer ciclo se obtienen las comentadas señales a 132 y 181°C, de las cuales, al realizar de nuevo el calentamiento solo se mantiene la primera transición a 132°C, asignándose tal señal a la fusión de la mezcla.

Sin embargo la segunda señal a 181°C corresponde a la eliminación del contenido en agua intramolecular de la mezcla, la cual no aparece en el segundo ciclo, al quedar retenida en la parte superior de la capsula de aluminio hermética en la que se realizan los ensayos de DSC.

La curva de estabilidad térmica realizada en el equipo SDT-Q600 para la sal ternaria de litio y calcio se refleja en la figura 191.

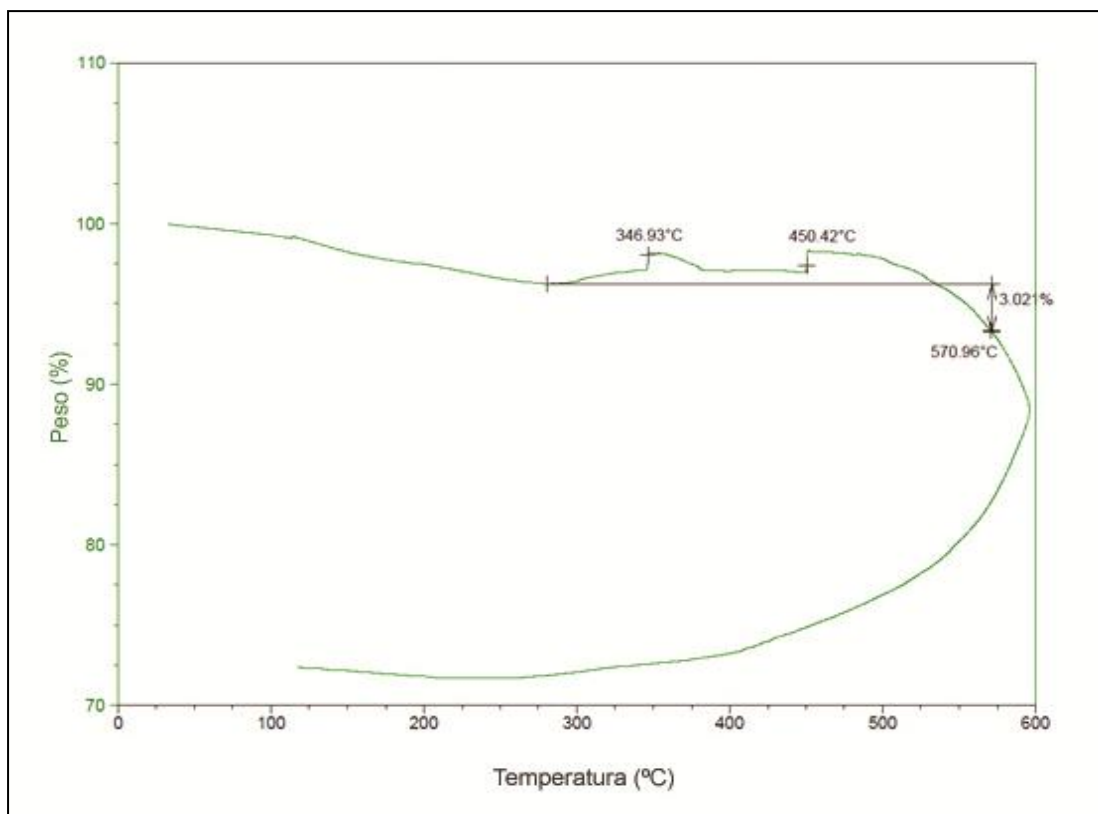


Figura 191: Curva de descomposición térmica de la mezcla ternaria de litio y calcio

La curva obtenida presenta dos pequeñas ganancias de masa a 346 y 450°C, las cuales alargan la estabilidad térmica hasta 570,96°C. Estas dos ganancias se asignan a la formación de Li_2O y Li_2O_2 , las cuales aparecían en una misma señal para el caso de la mezcla 20% LiNO_3 + 28% NaNO_3 + 52% KNO_3 .

En este caso y al elevarse el contenido en litio al 30%, la formación de estos óxidos se ve más favorecida, obteniéndose las señales indicativas de formación de estos óxidos por separado.

Se ha realizado una observación del aspecto de la sal a diferentes temperaturas, manteniéndose dicha estabilización de la temperatura durante 2 horas. El aspecto visual encontrado se muestra en la figura 192.

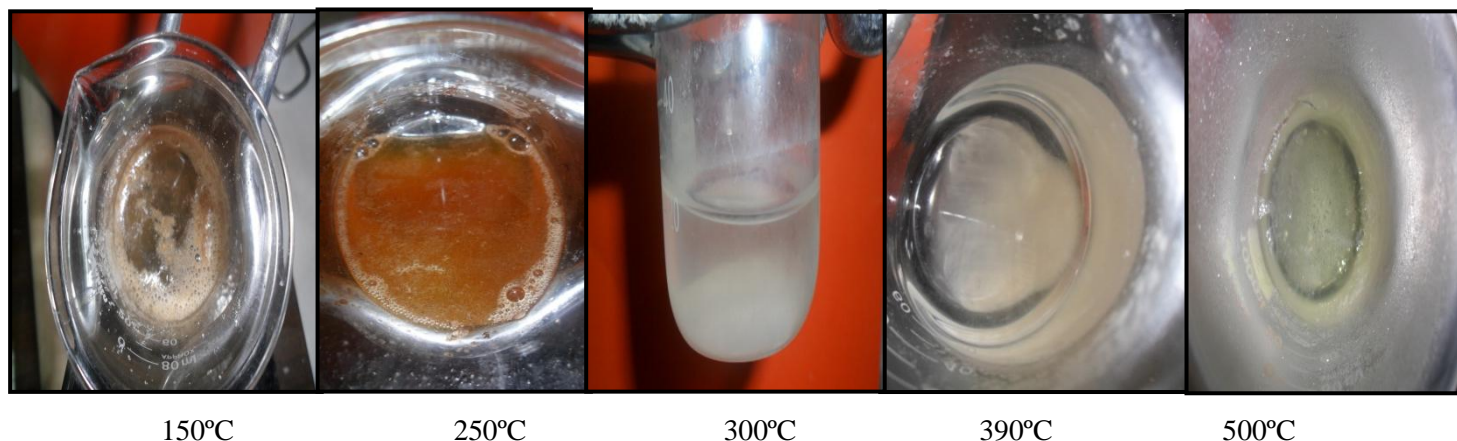


Figura 192: Aspecto visual de la mezcla ternaria de litio a 150, 250, 300, 390 y 500°C

Como en mezclas anteriores, en el aspecto visual de la mezcla se comprueba que la fusión de la sal se alcanza antes de 150°C, obteniéndose en este caso un color menos oscuro en la mezcla mantenida a 250°C. Este hecho es indicativo de una disminución de las reacciones de generación de nitritos en la sal. En este estudio también puede destacarse el aspecto visual de la mezcla a la temperatura de 390°C, donde se observa la presencia de sólidos en el fondo del crisol, debido a la formación (revelada por la curva de estabilidad térmica) de Li_2O . A 500°C, los sólidos en el matraz de inspección también aparecen visibles, añadiéndose a esta temperatura la presencia de Li_2O_2 en la sal. La capacidad calorífica obtenida para la mezcla de litio y calcio estudiada en este apartado se muestra en la figura 193

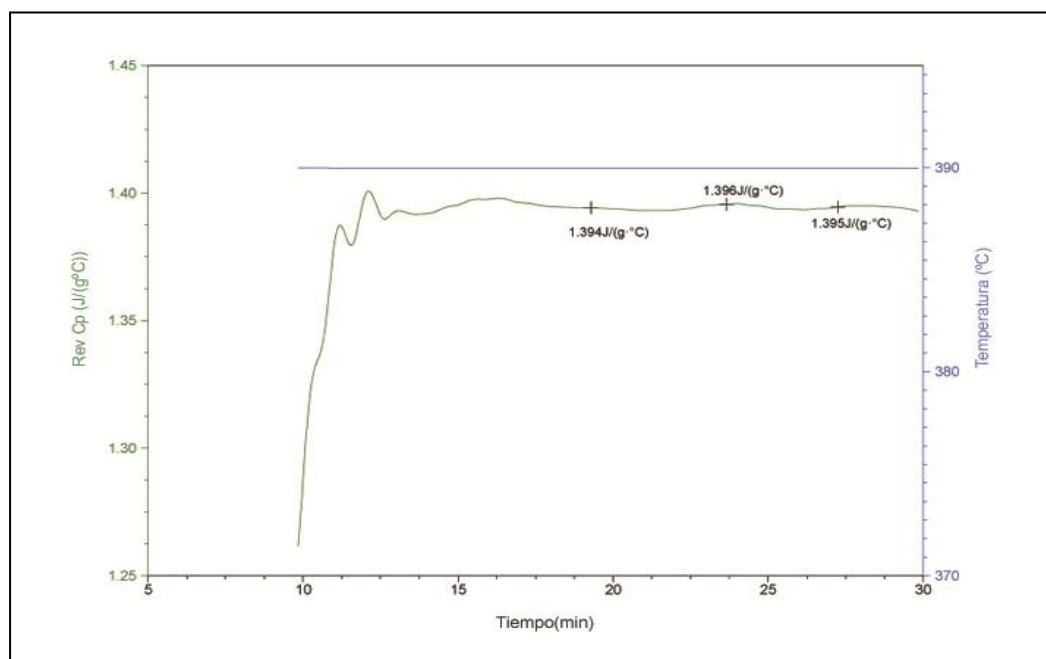


Figura 193: Capacidad calorífica obtenida en sal ternaria Li/Ca a 390°C

El valor representativo obtenido para esta mezcla es de 1,395J/g °C, estando en concordancia con los valores propuestos por C. Zhao [254] en rangos de composición similares a la mezcla ternaria de litio y calcio propuesta en este apartado.

Viscosidad:

La viscosidad obtenida en este caso para la mezcla sólida, realizada en el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT), presenta los siguientes resultados que se muestran en la figura 194, para una velocidad de cizalla de 10 a 100 s⁻¹

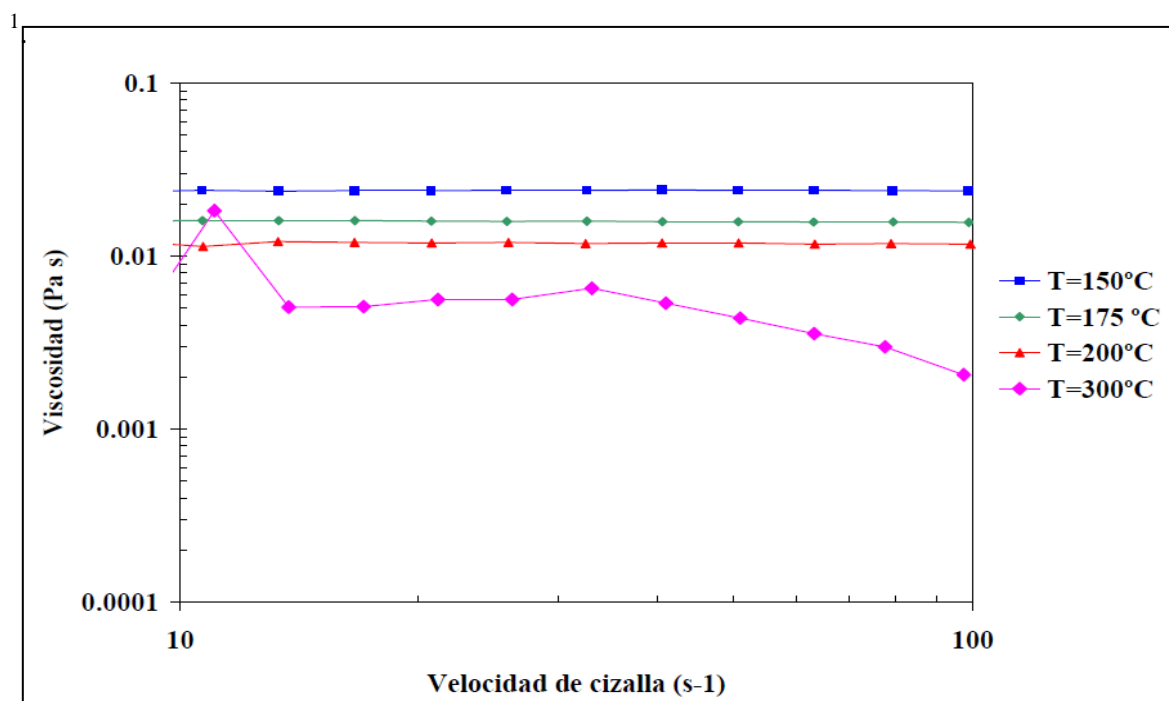


Figura 194: Viscosidad obtenida para la mezcla ternaria de Li/Ca en el rango de temperaturas 150-300°C

Se toman como los valores más representativos los obtenidos (tabla 18) a la máxima velocidad de cizalla (100s⁻¹), los cuales van disminuyendo a medida que se va aumentando la temperatura.

Tabla 18: Viscosidades obtenidas a diferentes temperaturas para la sal ternaria de litio.

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa s)	Viscosidad (cP)
150	0,023	23
175	0,016	16
200	0,012	12
300	0,002	2

Conductividad eléctrica mediante EIS:

Se han realizado medidas de impedancia electroquímica con el fin de saber la resistencia eléctrica del electrolito líquido, que en este caso es una sal fundida. Las temperaturas de análisis para la sal ternaria de litio/calcio son 200, 300, 390 y 500°C, cuyos valores, obtenidos mediante los diagramas de Nyquist individualmente, permiten construir la grafica 195, en la que se muestra la evolución de la resistividad de la sal a lo largo de la temperatura.

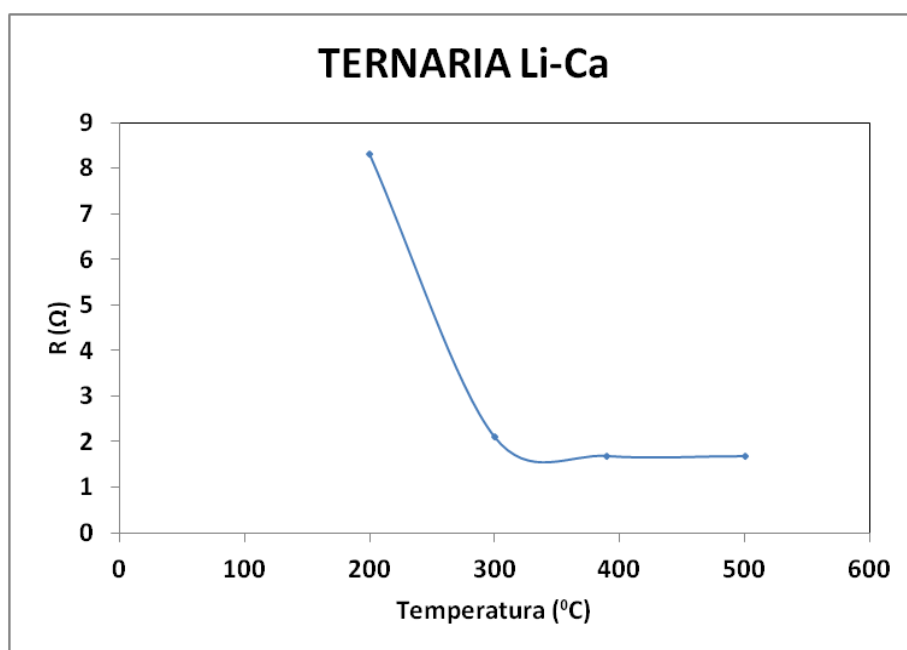


Figura 195: Resistividad del electrolito frente a la temperatura en la sal ternaria de litio y calcio

La sal ternaria de litio y calcio presenta los mayores valores de resistividad a temperaturas cercanas a la temperatura de fusión (8Ω a 200°C), disminuyendo hasta valores en torno a $1,5\Omega$ desde 390 a 500°C .

6.6.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura

Los aceros testados en el medio salino a 390°C son aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas.

La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros se muestra en la figura 196.

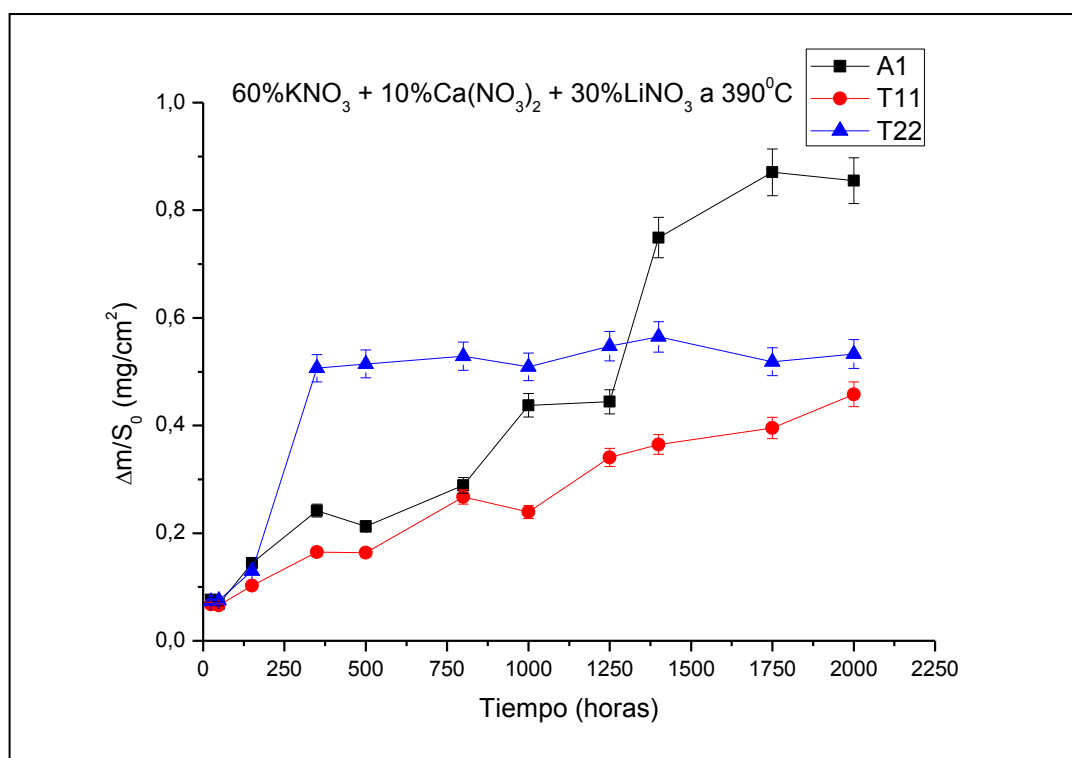


Figura 196: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal ternaria a 390°C durante 2000 horas

El acero al carbono A1 presenta la mayor ganancia de masa ($0,9 \text{ mg/cm}^2$), mientras que el acero T22 experimenta una ganancia mayor en las primeras 300 horas de inmersión, para estabilizarse en torno a $0,5 \text{ mg/cm}^2$. La ganancia del acero T11 es más prolongada en el tiempo a la del acero T22, igualándose prácticamente la ganancia de ambos materiales al término del ensayo.

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que en ellos ocurren y que justifican las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1:

El acero al carbono A1 presenta la mayor ganancia de masa gravimétrica durante las 2000 horas de inmersión isoterma. Para explicar dicho comportamiento se ha realizado un estudio microestructural mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), tanto superficial como transversalmente.

La figura 197 muestra el aspecto superficial de la muestra tras 1500 horas de exposición, así como un análisis mediante EDX de las partículas encontradas en la superficie.

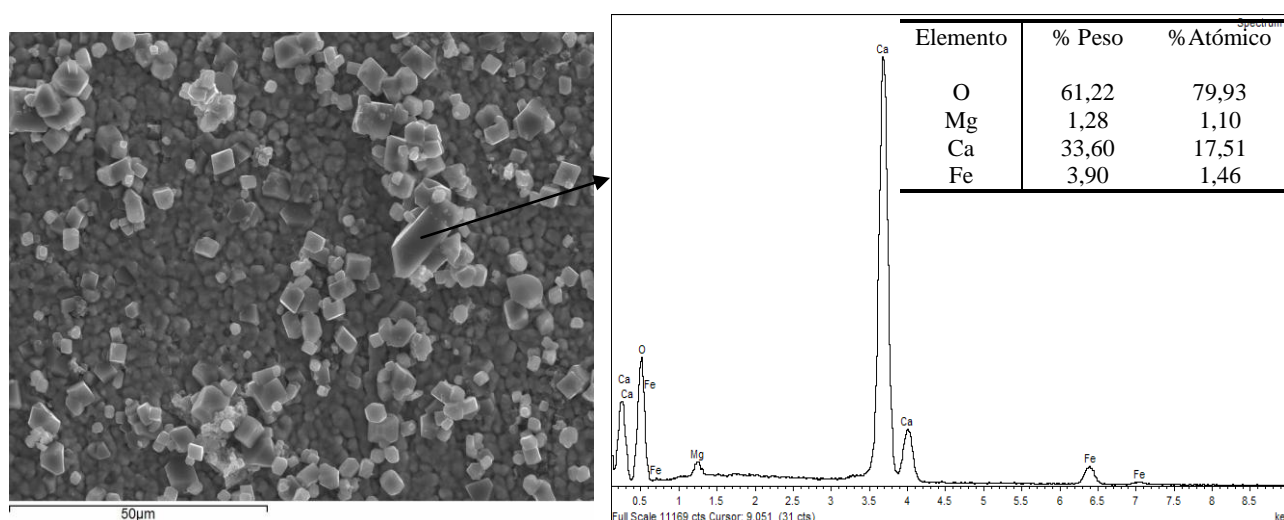


Figura 197: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria de Li/Ca durante 1500 horas

Dicho análisis revela la presencia de partículas superficiales a la capa de óxido con alto contenido en calcio.

Al término del ensayo (2000 horas) la capa formada, de óxido de hierro, es más uniforme y no se obtienen los cristales con alto contenido en calcio, observados en la figura 198.

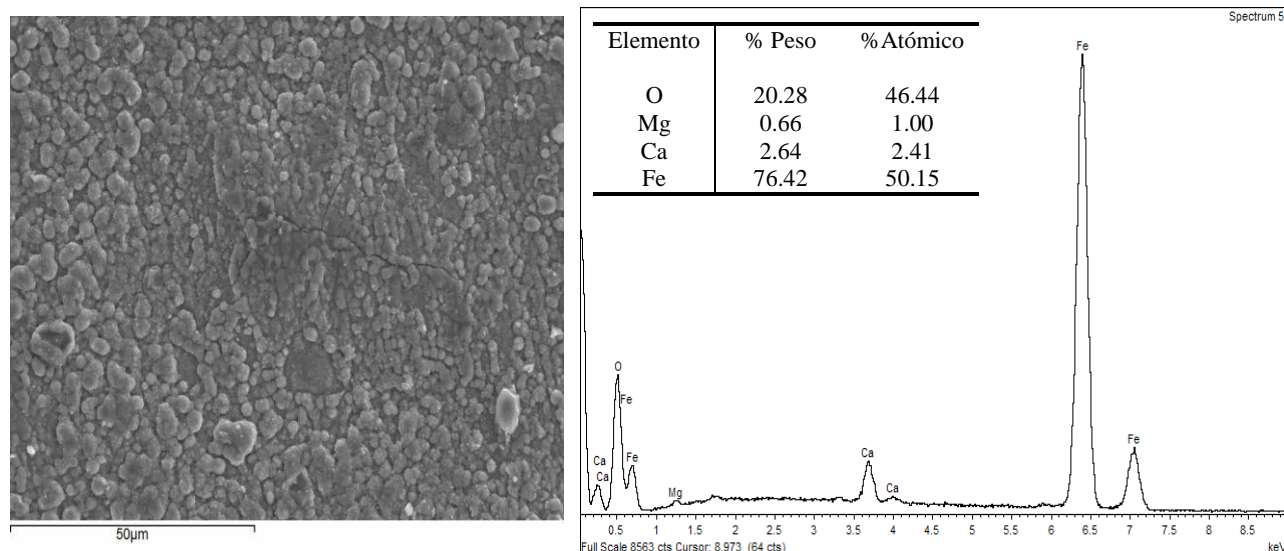


Figura 198: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria de Li/Ca durante 2000 horas

El estudio transversal de la muestra, a 1500 y 2000 horas de exposición, se observa en la figura 199.

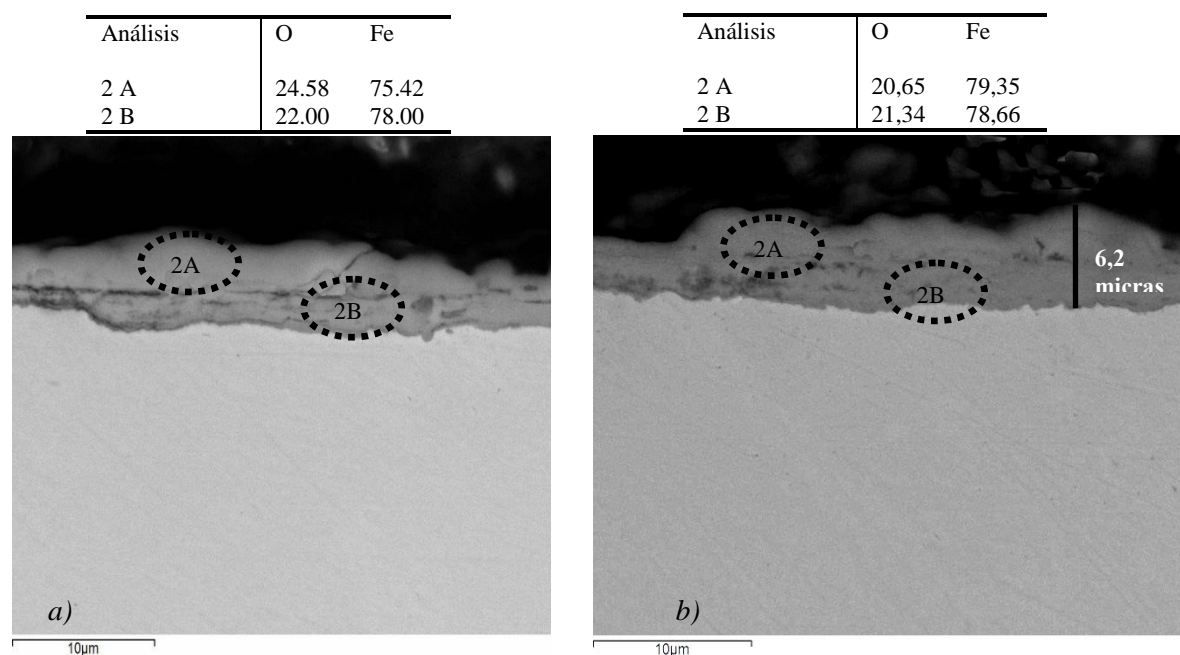


Figura 199: a) Análisis transversal probeta A1 a) 1500 horas b) 2000 horas de ensayo.

El estudio transversal (figura 199 b) al termino del ensayo, presenta una capa con algo más de espesor que a 1500 horas de exposición (figura 199 a), mostrando una composición en oxígeno diferente en la parte más externa e interna.

Este hecho se debe a la formación preferencial de los óxidos de hierro a lo largo de la capa de corrosión encontrada. Los productos de corrosión fueron identificados mediante el ensayo de difracción de rayos x mostrado en la figura 200.

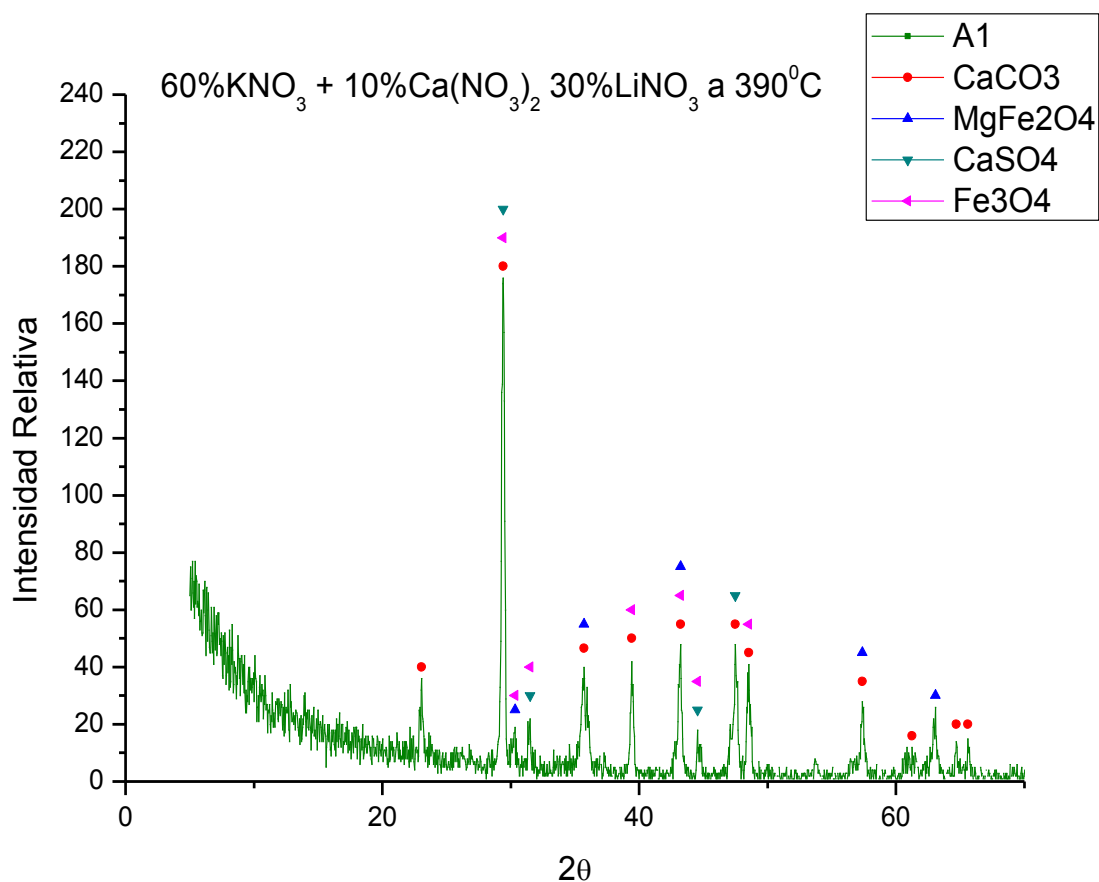


Figura 200: DRX en acero A1 tras 2000 horas de inmersión en mezcla ternaria de litio/calcio.

Se detecta magnesioferrita y magnetita como principales productos de corrosión, identificándose también, sulfato y carbonato de calcio. Estos dos últimos compuestos se asignan a las partículas superficiales encontradas en la figura 197, las cuales presentaban un alto contenido en calcio.

Por otro lado los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 201.

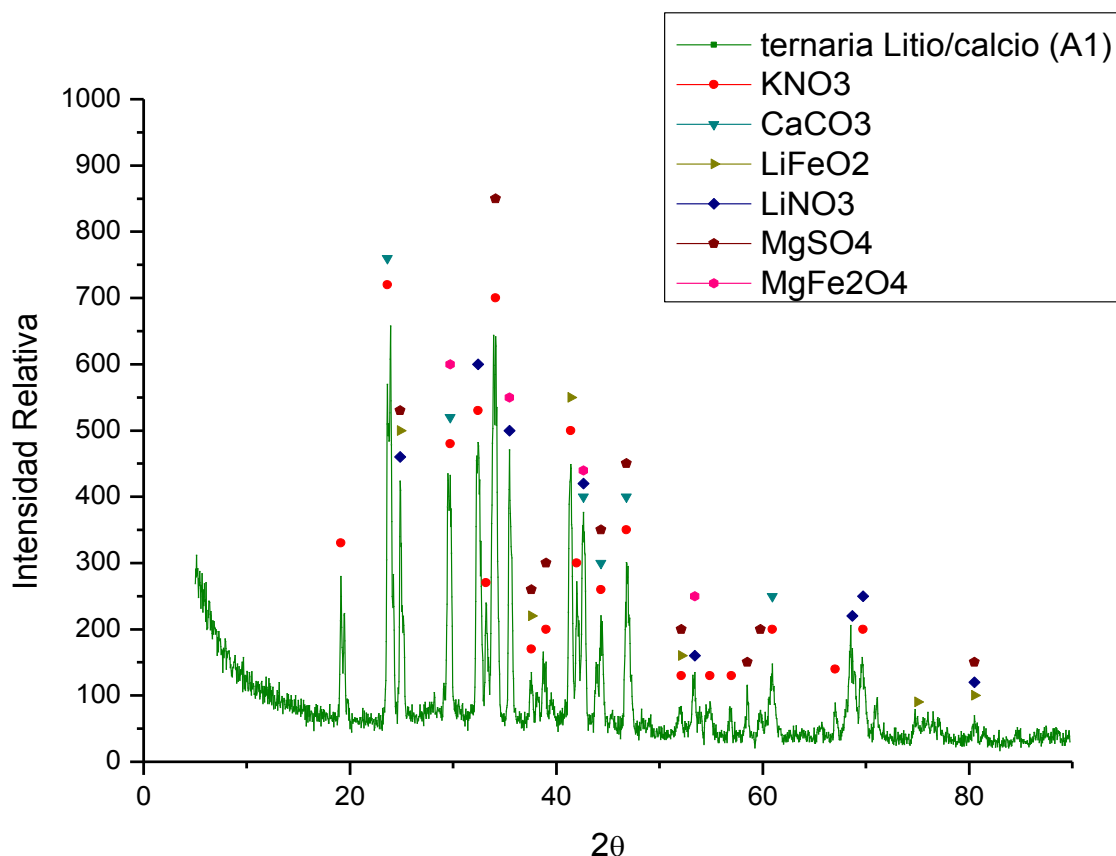


Figura 201: Estudio de rayos X en la sal ternaria de Li/Ca en contacto con el acero A1 al término del ensayo.

El estudio de rayos X de la sal en la que se ha realizado el ensayo de corrosión detecta magnesioferrita, con lo que parte de la capa de oxidación generada en el acero se ha perdido en la sal, hecho que confirma que la capa generada en el acero no es protectora.

Del mismo modo que en el estudio de la sal anterior, se obtiene LiFeO_2 , por reacción del óxido de litio Li_2O y la hematita presente en la capa de oxidación.

El resto de compuestos detectados son sulfatos y carbonatos de calcio y magnesio, cuya presencia, aunque no es mayoritaria, debe ser un parámetro a controlar por los problemas de fluidez que pueden llegar a provocar.

Acero T11:

La ganancia de masa gravimétrica observada en la figura 196, muestra un aumento de peso secuencial para el acero T11, mostrándose un mejor comportamiento frente a la corrosión que el acero A1.

En el estudio metalográfico superficial del material a 1500 horas en contacto con la sal, se detectan partículas con alto contenido en calcio (figura 202).

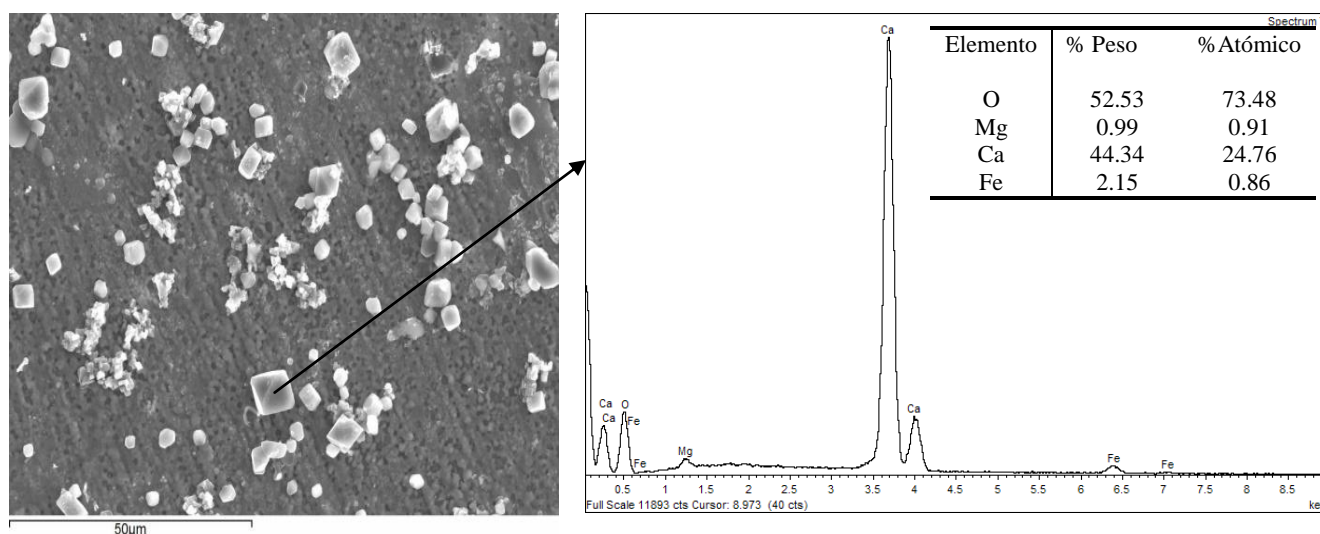


Figura 202: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria Li/Ca durante 2000 horas

La presencia de partículas con alto contenido en calcio, según se ha observado en el comportamiento de otras sales, corresponden a CaCO_3

Del mismo modo que para el acero anterior, estas partículas no se observan al termino del ensayo (2000 horas, figura 203), presentando la capa de oxidación superficial cierta porosidad. Tal efecto crea canales por los que se puede introducir la sal y atacar el material base.

En la figura 203 b) se muestra una ampliación de las partículas encontradas en la superficie, las cuales erosionan la capa de óxido, contribuyendo al deterioro del material.

Elemento	% Peso	% Atómico
O	19.51	43.93
Mg	4.56	6.76
Ca	1.29	1.16
Fe	74.64	48.15

Elemento	% Peso	% Atómico
O	35.72	46.26
Mg	61.90	52.75
Ca	0.81	0.42
Fe	1.57	0.58

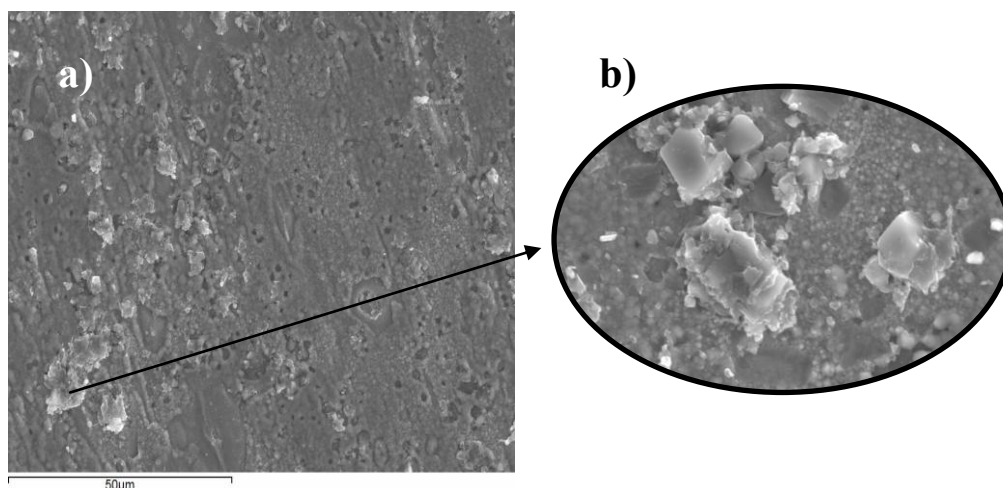


Figura 203: a) Ampliación del análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal ternaria Li/Ca durante 2000 horas b) Detalle de las partículas superficiales.

El análisis EDX de la figura 203 b) determina que es MgO, la composición de las partículas detectadas en 203 a). El efecto de estas partículas se ve bastante diferenciado en el estudio metalográfico superficial realizado en este acero.

Por un lado los carbonatos de calcio en la figura 202 (1500 horas) son meramente superficiales, generados como impurezas estables en la sal, mientras que las partículas de MgO detectadas al término del ensayo se incrustan más en la estructura del óxido, erosionando la capa generada.

Es importante diferenciar el efecto de cada impureza de la sal, con el objetivo de controlar su concentración en la planta solar. Por un lado las partículas de calcio (CaCO_3 y CaO) encontradas son meras impurezas de la sal y se van eliminando según se va formando las capas de óxido en el material, y por otro los compuestos superficiales de magnesio (MgO), los cuales presentan mayor dureza y erosionan la capa de óxido como se observa en la figura 203 b).

El estudio transversal de la muestra se observa en la figura 204.

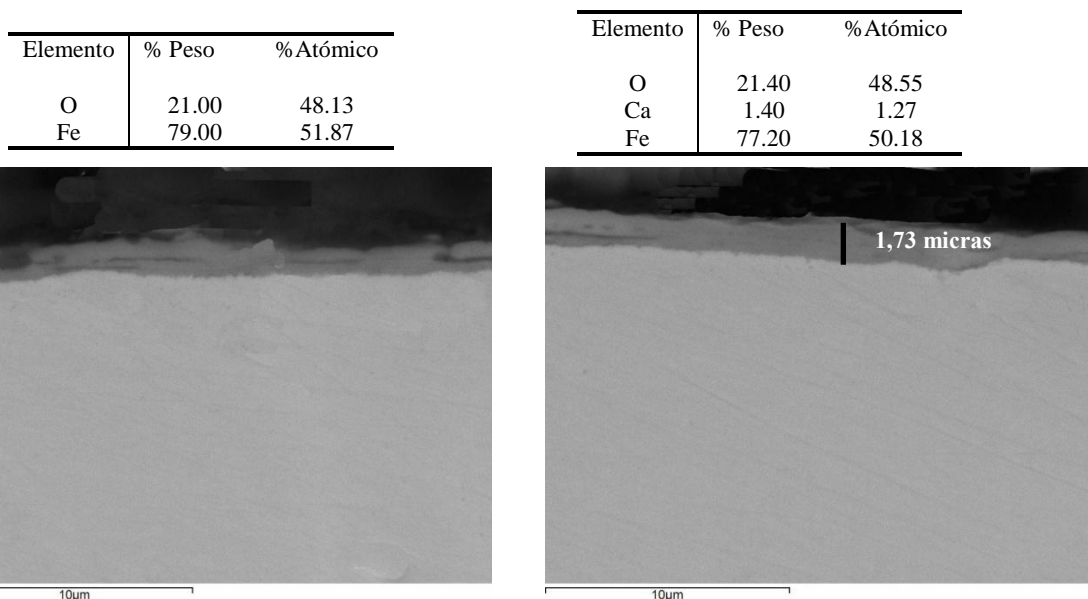


Figura 204: Análisis transversal probeta T11 tras a) 1500 y b) 2000 horas de exposición en mezcla ternaria de litio/calcio.

Como se podía intuir en la ganancia gravimétrica del acero, éste presenta muy buen comportamiento frente a la corrosión en el medio salino de contacto. El espesor máximo de capa encontrado es 1,73 micras. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 205.

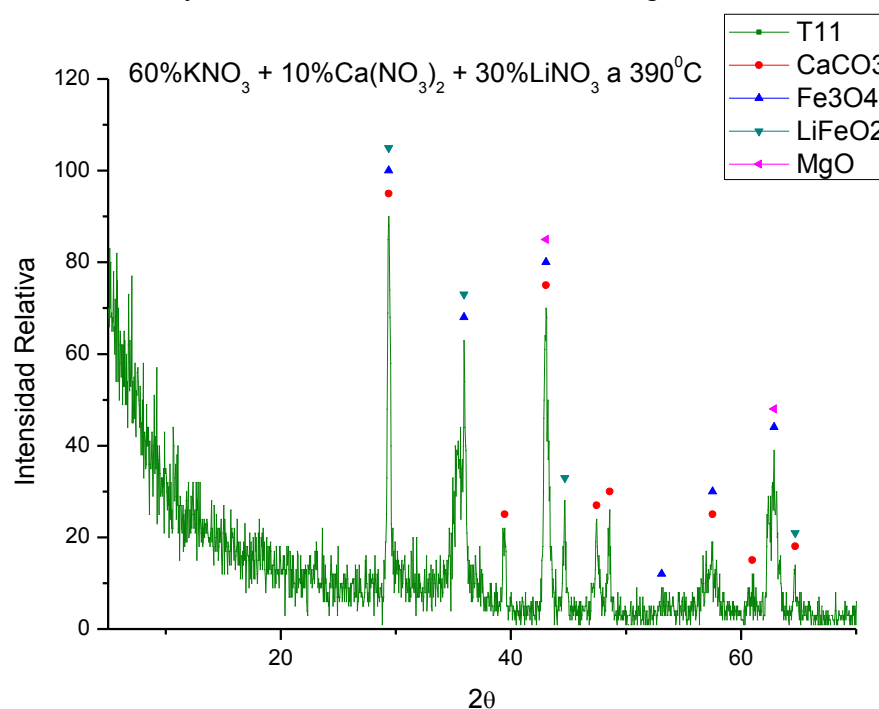


Figura 205: DRX acero A1 al término del ensayo de corrosión

El difractograma revela la presencia de carbonato de calcio proveniente de la impureza de la sal. El principal producto de corrosión encontrado es magnetita, junto con MgO , detectado previamente en el análisis superficial de la muestra. Al igual que en el acero anterior se encuentra la especie LiFeO_2 , formada a partir de Li_2O proveniente de la sal.

Los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 206.

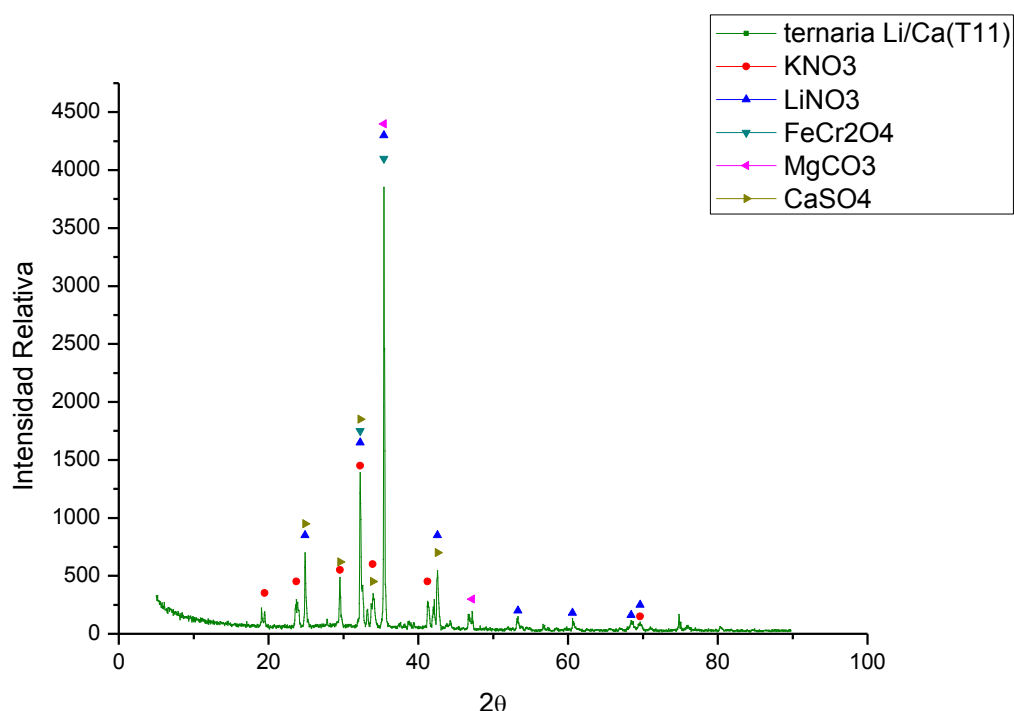


Figura 206: DRX realizado a la sal en contacto con el acero A1 al término del ensayo de corrosión

Se detectan en la sal productos insolubles como el sulfato de calcio o carbonato de magnesio, siendo de especial importancia la detección de FeCr_2O_4 . Esta espinela protectora, no detectada en los análisis transversales, dota al material de un buen comportamiento frente a la corrosión, presentando dicho acero mejores resultados gravimétricos que el acero T22 (con mayor contenido en cromo), durante las 2000 horas de ensayo. Sin embargo y al encontrarse dicho compuesto en la sal, al término del ensayo, es previsible que la ganancia de masa del material siga aumentando como indica la tendencia final del acero en la curva gravimétrica de la figura 196.

Acero T22:

El acero T22 muestra una mayor ganancia de masa en las primeras 300 horas de exposición en la mezcla salina, para a continuación mantener una ganancia de masa constante en torno a $0,5\text{mg}/\text{cm}^2$.

El aspecto superficial de la muestra T22 tras 2000 horas de exposición en la mezcla ternaria de calcio y litio, aparece reflejado en la figura 207.

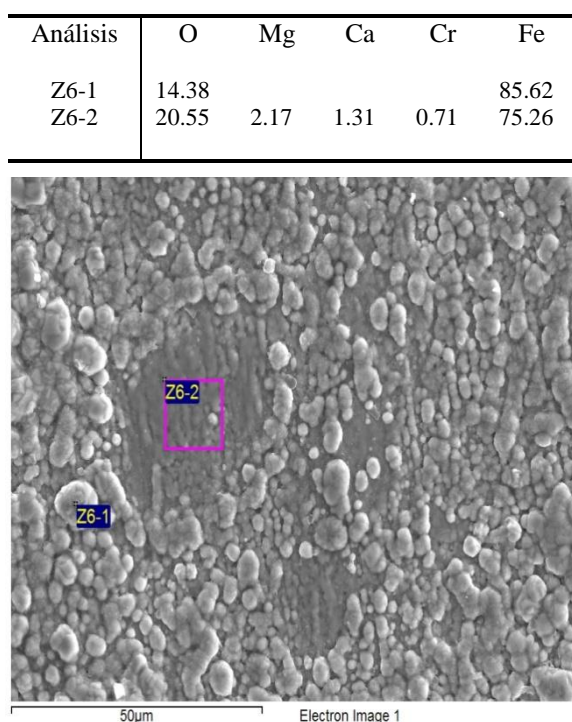


Figura 207: Aspecto superficial acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla ternaria de Li/Ca con análisis EDX.

Se observa una capa con contenido en magnesio, oxígeno y hierro, principalmente (análisis Z6-2), detectándose contenido en cromo, por lo que la capa puede tener un carácter protector. Alrededor de esta capa hay crecimiento de óxidos de hierro, tal y como refleja el análisis EDX (análisis Z6-1) de la figura 207.

El estudio transversal de la muestra se observa en la figura 208.

Análisis	O	Mg	Ca	Cr	Fe
2 A	24.20	1.19	0.59	0.41	73.61
2 B	19.61			2.62	77.77

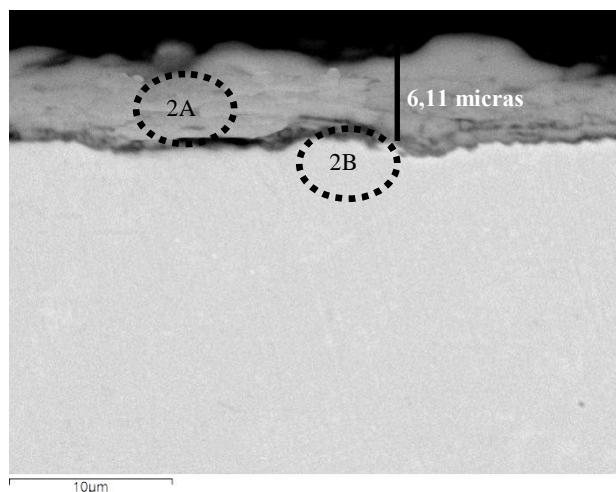
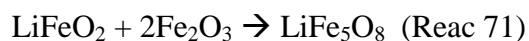
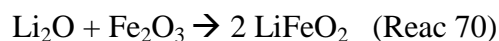


Figura 208: Estudio transversal del acero T22 inmerso en sal ternaria Li/Ca a 390°C

Tal y como se intuía en el análisis superficial, la capa de oxidación generada tiene contenido en cromo, difundido desde el material (análisis 2B). En la parte más externa de la capa de óxido se disminuye el contenido en cromo, aumentándose el contenido en oxígeno y de impurezas magnesio y calcio.

Los productos de corrosión detectados en la muestra son los reflejados en el difractograma de la figura 209. Se detecta una espinela protectora de hierro y oxígeno (FeCr_2O_4) y compuestos insolubles (K_2SO_4 y CaCO_3), procedentes de la sal. Junto a estos compuestos se detecta LiFe_5O_8 , procedente de la siguiente secuencia de reacciones:



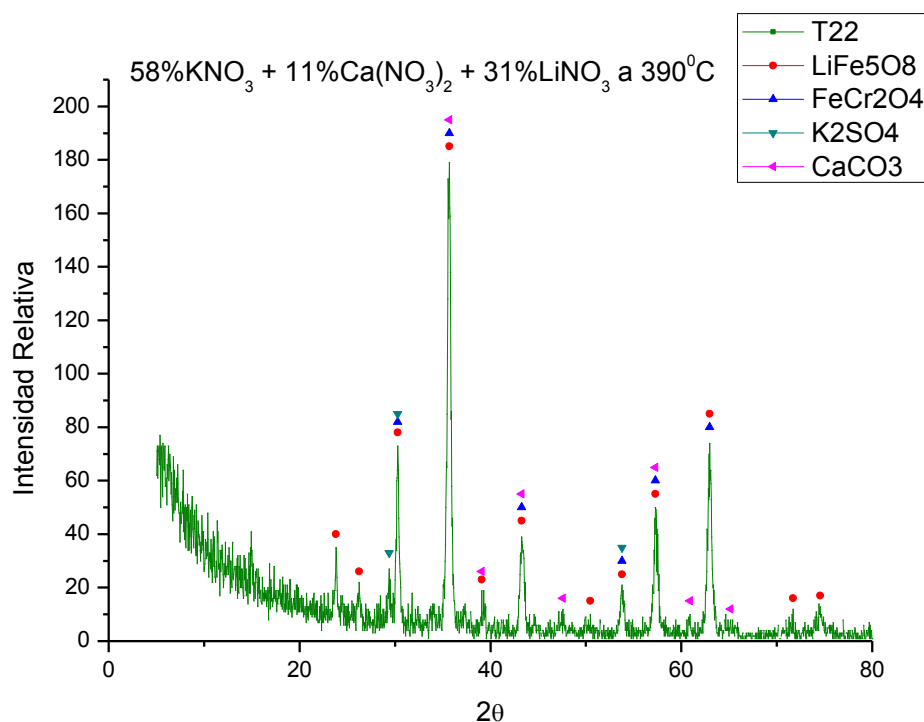


Figura 209: DRX acero T22 al término del ensayo de corrosión

El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal se muestra en la figura 210.

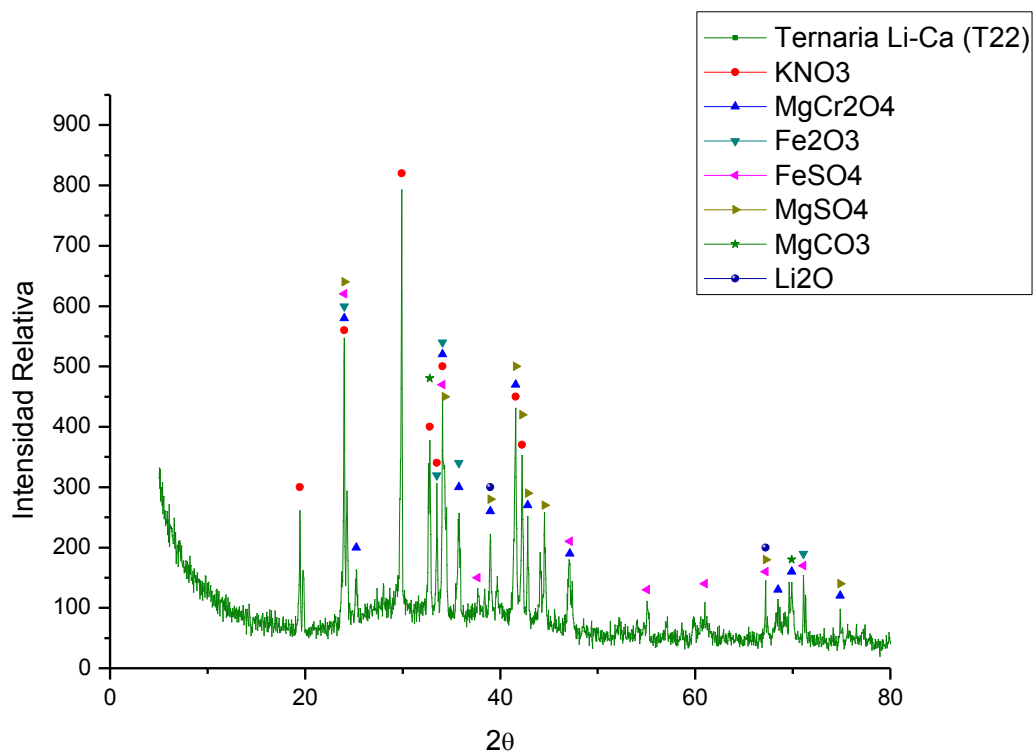


Figura 210: DRX realizado a la sal en contacto con el acero T22 al término del ensayo de corrosión.

Se detectan productos de corrosión del acero, desprendidos en la sal, como hematita y MgCrO_4 , el cual se forma en la parte más superior de la capa y cuya presencia fué detectada en el análisis EDX del estudio transversal (figura 208). A parte de los productos insolubles detectados en la sal (FeSO_4 , MgSO_4 y MgCO_3), se obtiene Li_2O , óxido responsable de la mejora en la estabilidad térmica de las sales con contenido en litio.

Para completar el estudio de corrosión, se han realizado análisis químicos antes y después del ensayo de corrosión. Los resultados aparecen reflejados en la tabla 19.

Tabla 19: Análisis químico realizado en la sal al término del ensayo

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl^- (%)	0,055	0,063	0,053	0,055
SO_4^{2-} ($\mu\text{g/g}$)	518,22	677	472	712
Ca ($\mu\text{g/g}$)	20671,6	18061	14997	23766
Cr ($\mu\text{g/g}$)	<1	-	<1	<1
Fe ($\mu\text{g/g}$)	<1	<1	<1	<1
Mg ($\mu\text{g/g}$)	20,61	18	15	17
Humedad (%)	1,51	3,4	3,3	4,0
NO_2^- ($\mu\text{g/g}$)	10,1	654	264	209

Los resultados obtenidos para la mezcla $30\%\text{LiNO}_3 + 60\%\text{KNO}_3 + 10\%\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ presentan los niveles de cloro más bajos para las tres mezclas estudiadas con un contenido en litio y/o calcio, aumentándose estos únicamente en el acero A1 (por descomposición de percloratos), y siendo en este caso responsables del aumento de la corrosión en este acero. Presenta valores coherentes de sulfatos, nitritos, calcio y magnesio (comparando con el resto de sales estudiadas), sin mostrar unos valores elevados para su aplicación. No se ha detectado un elevado contenido en cromo o hierro en la sal, corroborándose una vez más el buen comportamiento frente a la corrosión de los aceros estudiados.

El contenido en humedad al término del ensayo es un 2% superior al inicial, por lo que las reacciones de reducción catódica de los nitratos no están tan impedidas como en el caso de la sal ternaria de calcio $48\%\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 7\%\text{NaNO}_3 + 45\%\text{KNO}_3$, mostrando por tanto una corrosión superior a dicha sal.

6.6.3 Discusión de resultados

El estudio térmico realizado en la mezcla ternaria $30\% \text{LiNO}_3 + 10\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 60\% \text{KNO}_3$, determina que el punto de fusión de esta mezcla es de $133,94^\circ\text{C}$, fijándose muy cercano a los observados en las mezclas con litio y calcio por separado. Los otros dos parámetros analizados mediante análisis térmico determinan un valor de capacidad calorífica de $1,395 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ a 390°C y una temperatura de estabilidad máxima de $570,96^\circ\text{C}$. Esta temperatura es menor a la obtenida para la mezcla $20\% \text{LiNO}_3 + 28\% \text{NaNO}_3 + 52\% \text{KNO}_3$ ($586,32^\circ\text{C}$), ya que aunque se tiene más contenido en nitrato de litio, obteniéndose las señales correspondientes a Li_2O (346°C) y Li_2O_2 (450°C), que deberían de mejorar dicha estabilidad, el contenido en nitrato de calcio de la mezcla influye en dicha temperatura.

Si las referencias bibliográficas encontradas en la mezcla salina estudiada anteriormente eran escasas, en el caso de mezclas ternarias de nitratos de potasio, litio y calcio son prácticamente nulas. La actual tesis establece las primeras referencias en cuanto a parámetros físico-químicos de esta sal.

El estudio de corrosión a elevada temperatura en esta mezcla determina un buen comportamiento en los aceros ensayados, obteniéndose espesores metalográficos de 6,2 micras para el acero al carbono A1, 1,73 para el acero T11 y 6,1 micras para el acero T22.

El espesor alcanzado por el acero T22 es mayor al obtenido por el acero T11, pese a ser un acero menos noble. Este hecho se debe a la rápida difusión del cromo en el acero T22 durante las primeras horas de inmersión en la sal, tras las cuales el acero mantiene dicha ganancia en masa durante todo el ensayo.

El acero T11 presenta una ganancia de peso más prolongada, detectándose especies protectoras de cromo en la sal al término del ensayo, por lo que si se hubiera extendido el ensayo de corrosión por encima de las 2000 horas, este acero presentaría mayor ganancia de masa que el T22, el cual genera una capa protectora más compacta.

El estudio metalográfico superficial de los aceros ensayados revela la presencia de partículas con mayor contenido en calcio en torno a las 1000 horas de ensayo, enmascarándose tales resultados al termino del ensayo al formar capas de magnesioferrita, en el caso de A1 o de FeCrO_4 en el acero T22.

Como se ha comentado, el acero T11 presenta un espesor metalográfico final menor al esperado a la vista de la ganancia de masa gravimétrica, similar al T22 al término del ensayo. Este comportamiento también viene influido por el carácter abrasivo de las partículas de MgO encontradas en la superficie de este acero, las cuales erosionan las capas de óxido generadas desprendiéndose estas en la sal.

En términos generales, la sal estudiada presenta un muy buen comportamiento frente a la corrosión, mejorándose los resultados obtenidos en la sal ternaria $20\%\text{LiNO}_3 + 28\%\text{NaNO}_3 + 52\%\text{KNO}_3$, debido a la adición de calcio, validando el uso de los tres aceros ensayados para su aplicación en centrales solares con colectores parabólicos.

Como se ha comprobado experimentalmente en las sales estudiadas, el contenido en nitrato de calcio mejora el efecto corrosivo de las sales y su punto de fusión, teniendo como desventaja el menor rango de temperatura máxima alcanzada. Por el contrario la adición de nitrato de litio también disminuye el punto de fusión de la mezcla, mejorando al mismo tiempo la estabilidad de la sal, pero por el contrario presenta un potencial corrosivo mayor.

El efecto sinérgico encontrado en esta mezcla $30\%\text{LiNO}_3 + 10\%\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 60\%\text{KNO}_3$, para la cual no existen referencias bibliográficas, reúne un bajo punto de fusión y estabilidad térmica, consiguiendo trabajar en un rango desde $134\text{--}570^\circ\text{C}$, junto a un buen comportamiento frente a la corrosión en aceros al carbono y de bajo contenido en cromo.

Tales propiedades hacen que la presente mezcla estudiada sea un fluido muy a tener en cuenta para su aplicación en funciones de almacenamiento de energía en centrales solares de concentración.

6.7 Mezcla cuaternaria 10%LiNO₃ + 10%Ca(NO₃)₂ + 20%NaNO₃ + 60%KNO₃

A la vista de los resultados obtenidos y de las propiedades aportadas por los aditivos de litio y calcio analizados, se ha tratado de realizar una mezcla que cumpla del mismo modo tanto las características térmicas como económicas del mercado, ya que el coste del nitrato de litio, hace que actualmente sea un producto restrictivo para esta aplicación. Por este motivo, se ha fijado en un 10% el contenido máximo en la sal cuaternaria cuyo estudio se va a abordar en este apartado. Tanto el contenido en nitrato de calcio como el de nitrato de potasio, se han mantenido en un 10 y un 60%, respectivamente, en esta nueva mezcla, al comprobarse en el estudio de la sal anterior que con estas aportaciones se obtienen los resultados buscados con dichos aditivos.

Para completar la formulación de la nueva sal cuaternaria se añade un 20% de NaNO₃, el cual no aporta un considerable aumento del valor económico en la sal, además ya se han comprobado sus buenas propiedades como componente en funciones de almacenamiento de energía y en tal concentración se espera que no aumente la viscosidad de la sal.

6.7.1 Caracterización térmica de la sal:

La curva térmica mostrada en la figura 211 revela que la fusión de una mezcla de cuatro componentes presenta cierta dificultad.

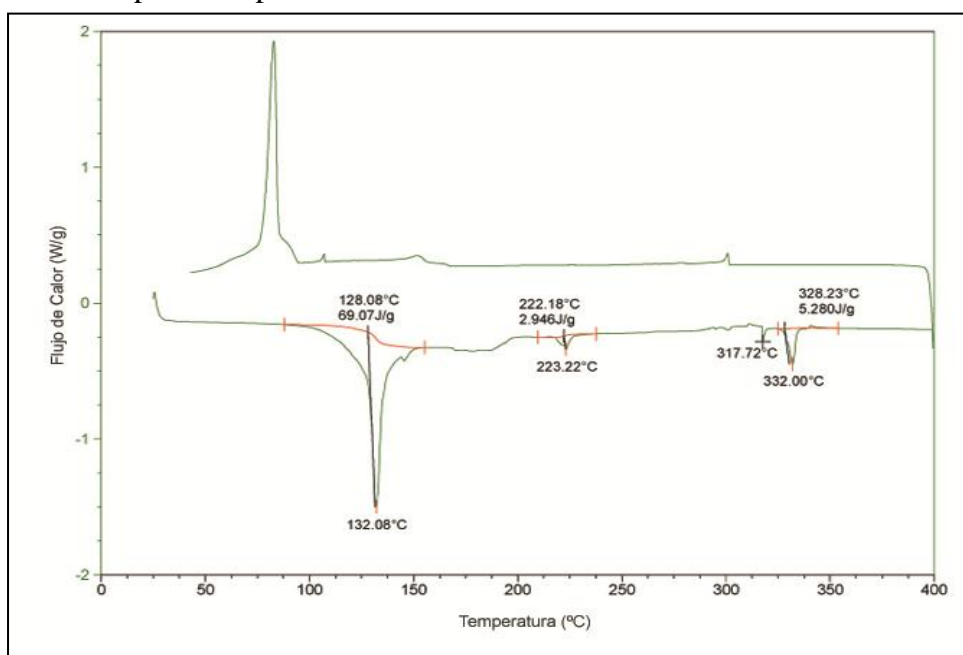


Figura 211: DSC en la mezcla 10%LiNO₃ + 10%Ca(NO₃)₂ + 20%NaNO₃ + 60%KNO₃

La primera señal obtenida (132°C) corresponde a la fusión principal del material, aunque las señales obtenidas, por encima de 300°C , corresponden a componentes de la sal cuyo contenido no ha sido totalmente fundido. A 223°C , la señal obtenida corresponde a una pequeña eliminación del contenido de agua intramolecular, procedente del contenido en nitrato de calcio en la sal.

Como se ha comentado, las transiciones observadas en el estudio térmico por encima de 300°C , corresponden a contenido en KNO_3 , que no ha fundido con el resto de componentes, pero esta cantidad no es elevada ya que tan solo se necesitan $5,2 \text{ J/g}$ de energía para fundirla. La señal coincide con el valor bibliográfico y experimental obtenido para la fusión del nitrato de potasio. La mezcla cuaternaria presenta la curva de estabilidad térmica mostrada en la figura 212.

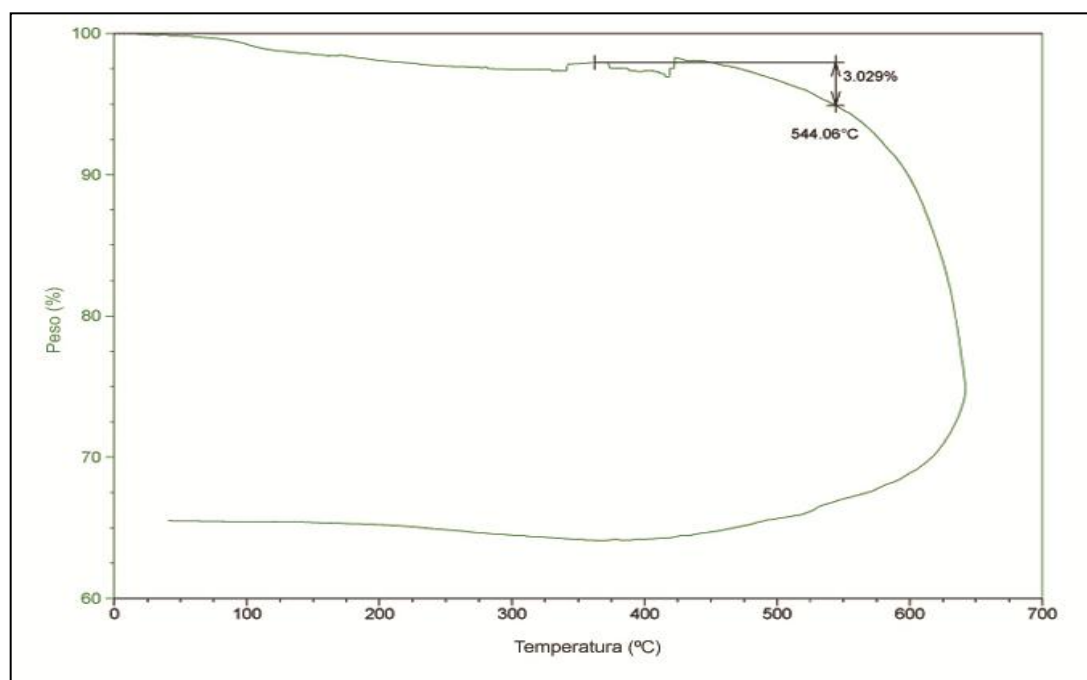


Figura 212: Curva de descomposición térmica de la mezcla cuaternaria

Pese al menor contenido en LiNO_3 , que en anteriores sales estudiadas, se observan las señales correspondientes a los óxidos de litio (a 343 y 418°C), obteniéndose una temperatura de estabilidad térmica máxima de $552,68^{\circ}\text{C}$.

Se ha realizado una observación del aspecto de la sal a diferentes temperaturas, manteniéndose dicha estabilización de la temperatura durante 2 horas.

El aspecto visual encontrado se muestra en la figura 213.

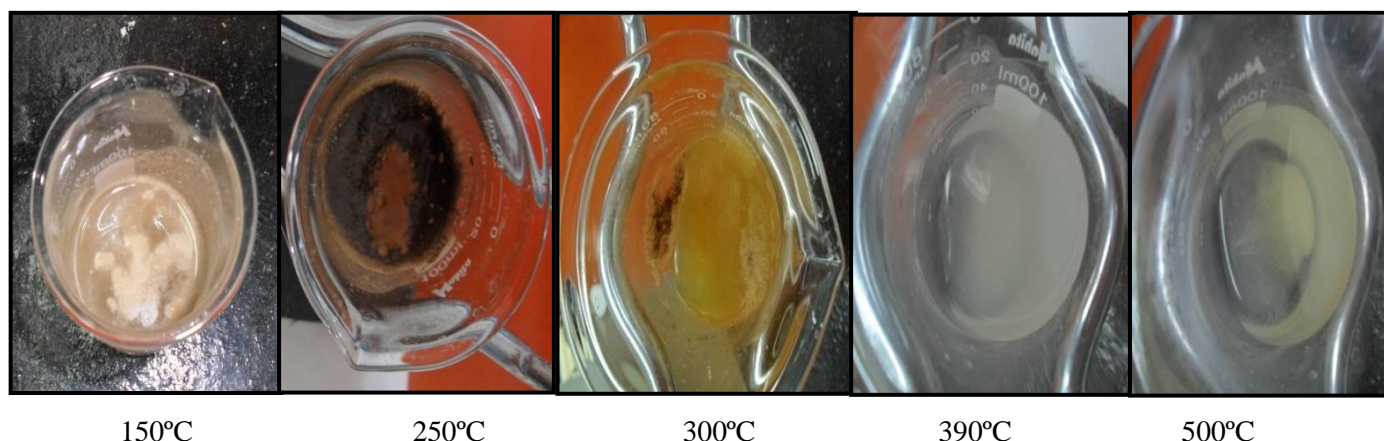


Figura 213: Aspecto visual de la mezcla ternaria de litio a 150, 250, 300, 390 y 500°C

A 150°C la mezcla aparece fundida, aunque es de destacar la presencia de espumas en la superficie del fluido, cambiando la coloración de la sal a 250°C (reacciones de reducción de nitratos) hasta mostrarse más cristalina a 390°C. El aspecto visual de la mezcla salina a 500°C muestra pequeños posos en el fondo del vaso de precipitados, correspondientes a los óxidos de litio, obtenidos en el análisis térmico mediante TGA.

El análisis realizado mediante DSC modulado (figura 214), refleja que la capacidad calorífica de la mezcla cuaternaria propuesta es de 1,518 J/g °C, mejorándose los valores obtenidos para la actual mezcla binaria 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , usada en esta tecnología.

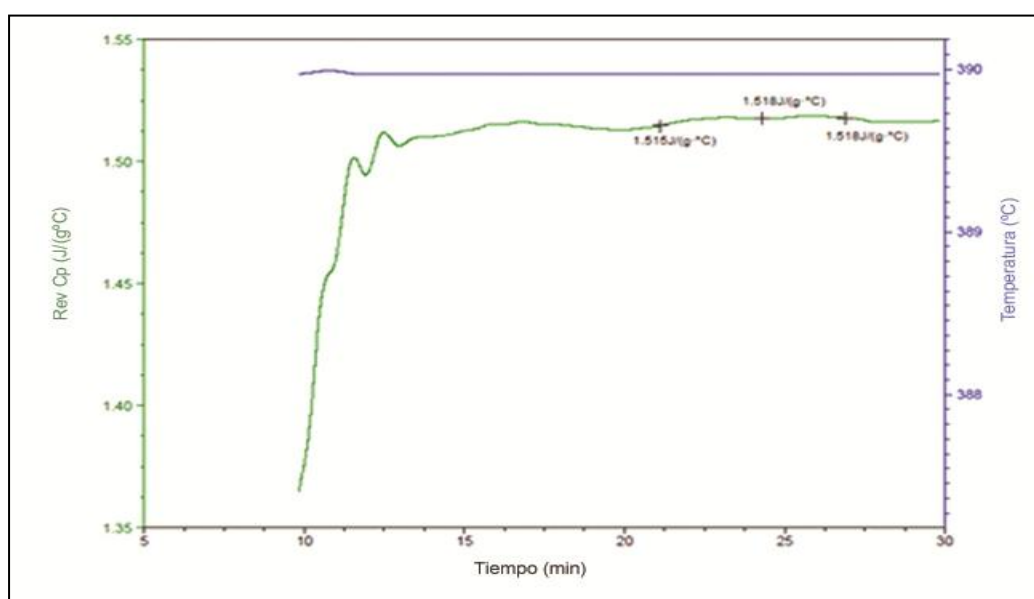


Figura 214: Capacidad calorífica de la sal cuaternaria

Viscosidad:

La viscosidad obtenida en este caso para la mezcla sólida, realizada en el Instituto Universitario de Materiales Poliméricos (POLYMAT), presenta los siguientes resultados que se muestran en la figura 215, para una velocidad de cizalla de 10 a 100 s^{-1} .

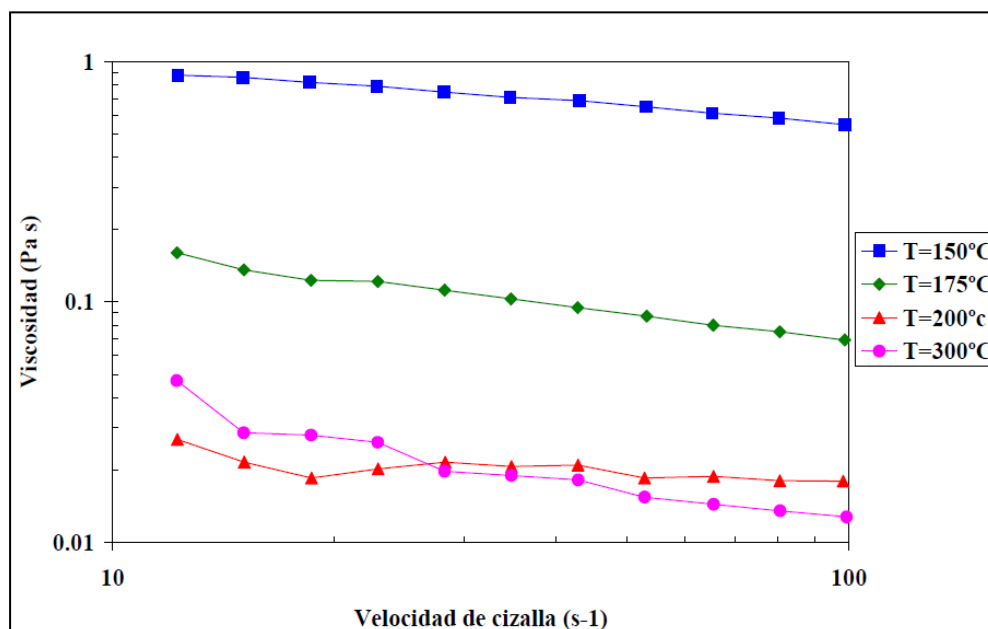


Figura 215: Viscosidad obtenida para la mezcla cuaternaria en el rango de temperaturas 150-300°C

Los valores de viscosidad disminuyen a medida que se aumenta la temperatura de análisis en la sal. Se toman como los valores más representativos los obtenidos a la máxima velocidad de cizalla ($100s^{-1}$).

Tabla 20: Viscosidades obtenidas a diferentes temperaturas para la sal ternaria de litio.

Temperatura (°C)	Viscosidad (Pa s)	Viscosidad (cP)
150	0,55	550
175	0,069	69
200	0,018	18
300	0,013	13

El valor reflejado para 150°C en la tabla 20, es el mayor obtenido para las formulaciones de sales estudiadas en esta tesis, sin embargo, a partir de 175°C los valores se presentan más acordes a los obtenidos anteriormente.

Como se ha visto en el estudio térmico de la sal, la fusión de cuatro componentes presenta dificultad, motivo por el cual la viscosidad de la mezcla a 150°C es tan elevada, ya que los componentes (aunque fundidos) tienen cierto carácter amorfo. Los resultados se muestran más esperanzadores tan solo 25°C por encima, permitiendo una fluidez más adecuada, a 175°C.

Conductividad eléctrica mediante EIS:

Se han realizado medidas de impedancia mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica con el objetivo de conocer la resistencia eléctrica del electrolito líquido. Las temperaturas de análisis para la sal cuaternaria son 200, 300, 390 y 500°C, cuyos valores obtenidos mediante los diagramas de Nyquist individualmente, permiten construir la grafica 216, en la que se muestra la evolución de la resistividad de la sal a lo largo de la temperatura.

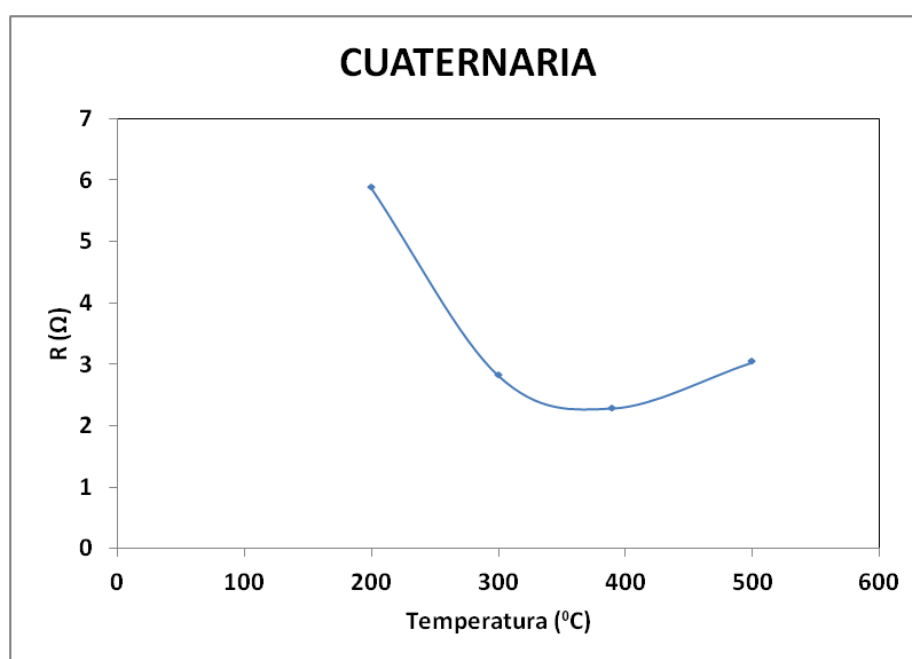


Figura 216: Resistividad del electrolito frente a la temperatura en la sal cuaternaria

La resistividad de la sal tiene una tendencia descendente hasta 390°C, donde se obtiene un valor de 2,5 Ω , aumentándose la resistividad de la mezcla cuaternaria a 500°C por encima de los 3 Ω .

6.7.2 Estudio de la corrosión a elevada temperatura

El poder corrosivo de la sal cuaternaria diseñada en la presente tesis ha sido evaluado a las dos temperaturas de trabajo características de las centrales solares con colectores cilindro parabólicos (390°C) y de receptor central de torre (550°C).

Simulación de condiciones de almacenamiento en centrales solares con colectores cilindro parabólicos.

Los aceros analizados en el medio salino a 390°C son aceros al carbono y de bajo contenido en cromo (con composiciones mostradas en la tabla 3), los cuales van a estar inmersos en la sal fundida durante 2000 horas.

La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros se muestra en la figura 217.

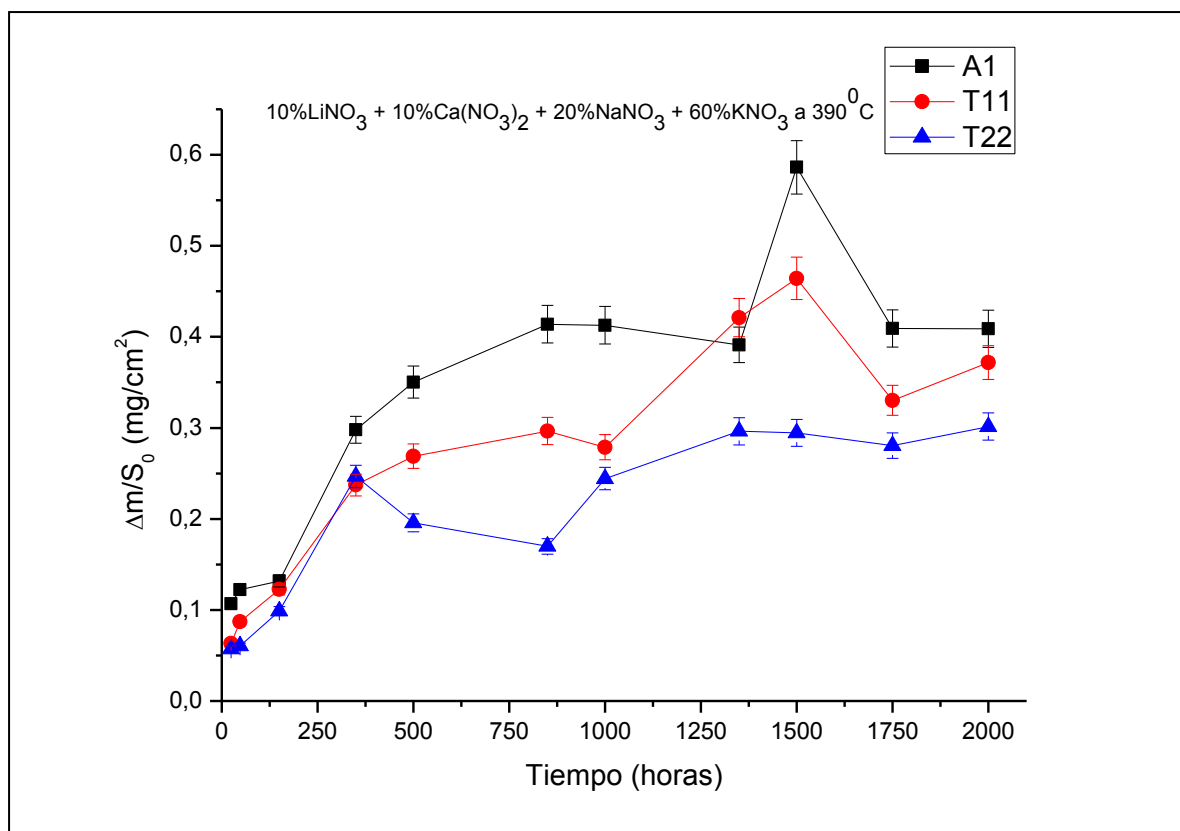


Figura 217: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal cuaternaria a 390°C durante 2000 horas

Los aceros inmersos en la sal cuaternaria a 390°C, muestran un buen comportamiento frente a la corrosión, a la vista de la ganancia de masa gravimétrica reflejada en la figura 217, mostrando un comportamiento similar para los tres aceros ensayados a esta temperatura.

A continuación se va a realizar un estudio individual de cada acero, a fin de elucidar los procesos de corrosión que en ellos ocurren y que justifiquen las ganancias de masa experimentadas.

Acero al carbono A1:

Para explicar dicho comportamiento se ha realizado un estudio microestructural del acero mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), tanto superficial como transversalmente.

La figura 218 muestra el aspecto superficial de la muestra tras 2000 horas de exposición, así como un análisis mediante EDX de las partículas encontradas en la superficie.

Análisis	O	Mg	K	Ca	Mn	Fe
1A	25.77	57.02	1.72	1.35		14.13
1B	17.36	1.37		0.74		80.26
1C					0.95	99.05

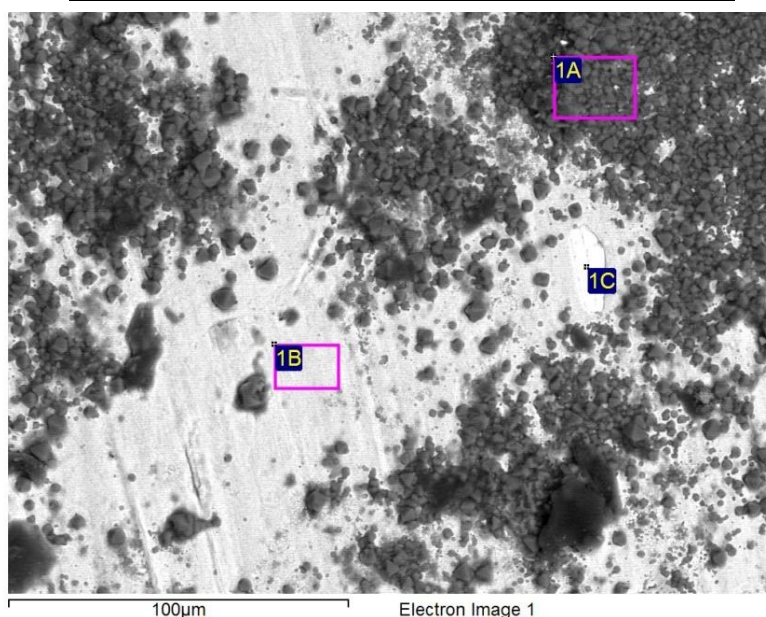


Figura 218: Análisis superficial del acero A1 en contacto con la sal cuaternaria durante 2000 horas

El aspecto superficial de la figura 218 muestra una ligera capa de oxidación (análisis 1B) de óxido de hierro, en algún caso fragmentada y mostrando el material base (análisis 1C), destacándose los crecimientos que presenta en determinadas zonas del material, mostrados más oscuros en la imagen, y con alto contenido en magnesio.

El estudio transversal de la muestra, se observa en la figura 219.

Análisis	O	Mg	Ca	Mn	Fe
2A	22.43	7.81	0.57	0.75	68.45
2B				0.82	99.18

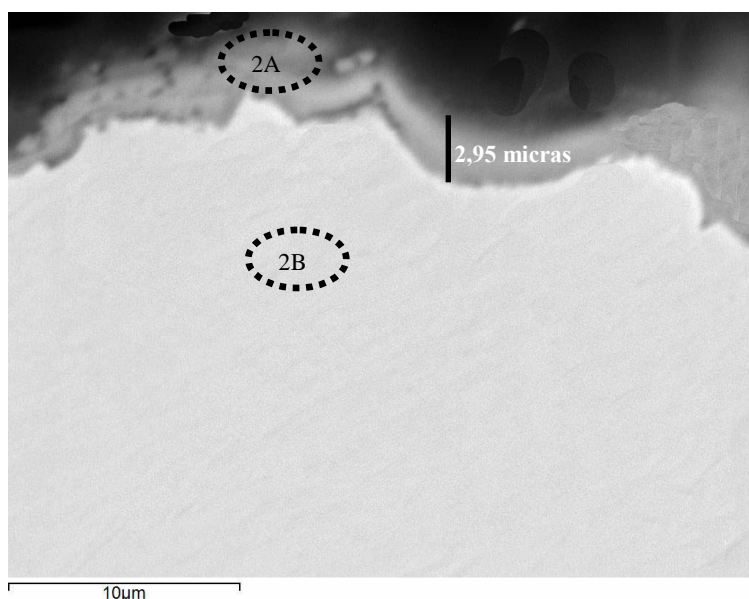


Figura 219: a) Análisis transversal probeta A1 tras 2000 horas de ensayo en mezcla cuaternaria

Este análisis transversal complementa lo encontrado en la superficie, detectándose una capa de 2,95 micras, con contenido en oxígeno, magnesio y hierro, principalmente, tal y como se observa en el análisis EDX de la figura 219.

Para identificar los productos de corrosión formados en el material se realiza un estudio mediante difracción de rayos X (figura 220) mediante ángulo rasante, ya que la capa de corrosión obtenida presenta un bajo espesor.

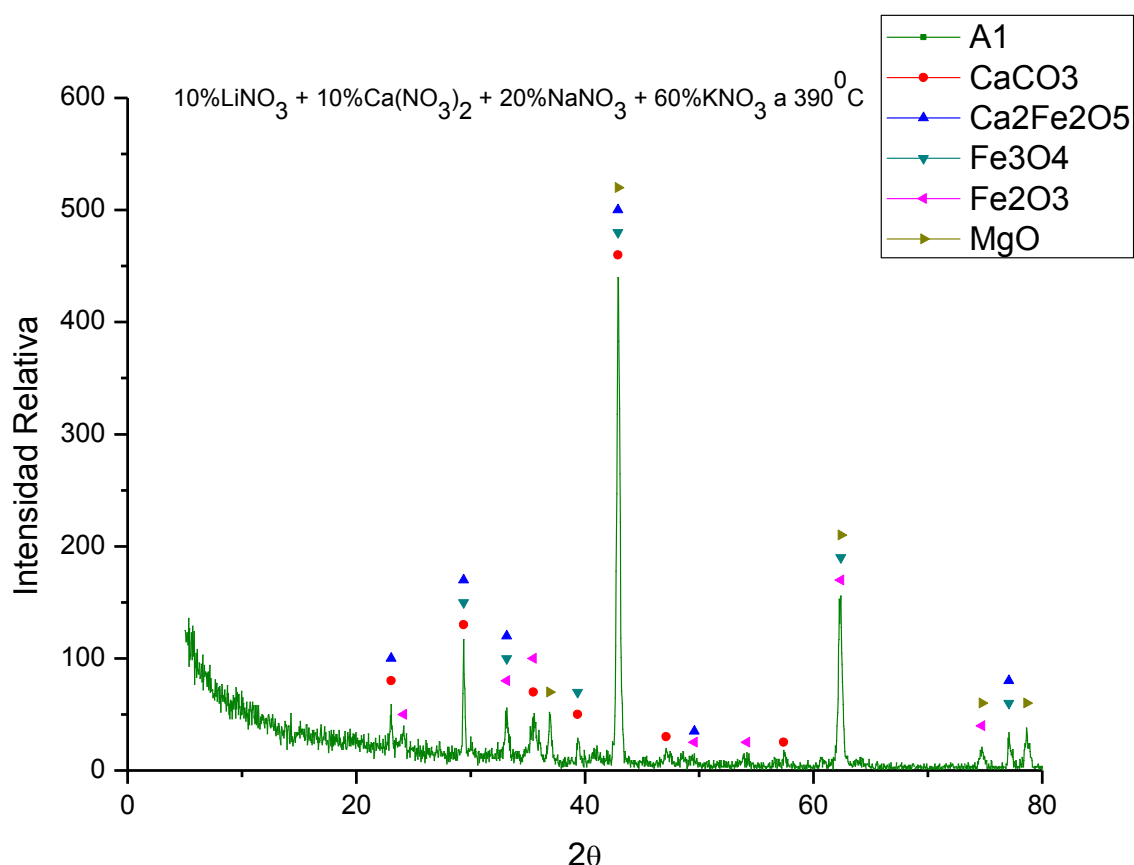


Figura 220: DRX en acero A1 tras 2000 horas de inmersión en mezcla cuaternaria

El contenido en calcio de la capa de corrosión encontrada, tanto superficial como transversalmente, se debe a la presencia de CaCO₃ y Ca₂Fe₂O₅.

Es importante destacar la presencia de magnetita y hematita, junto con MgO, los cuales en este caso no interaccionan formando magnesioferrita MgFe₂O₄, debido a que el bajo espesor de la capa no favorece dicha formación, y como se ha detectado en anteriores análisis, el compuesto se forma en espesores de capa superiores a las 5 micras.

Por otro lado los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero no presentan especies de corrosión en la sal, detectándose carbonatos de sodio y calcio como las impurezas más a tener en cuenta.

El difractograma realizado en la sal cuaternaria residual al final del ensayo, se muestra la figura 221.

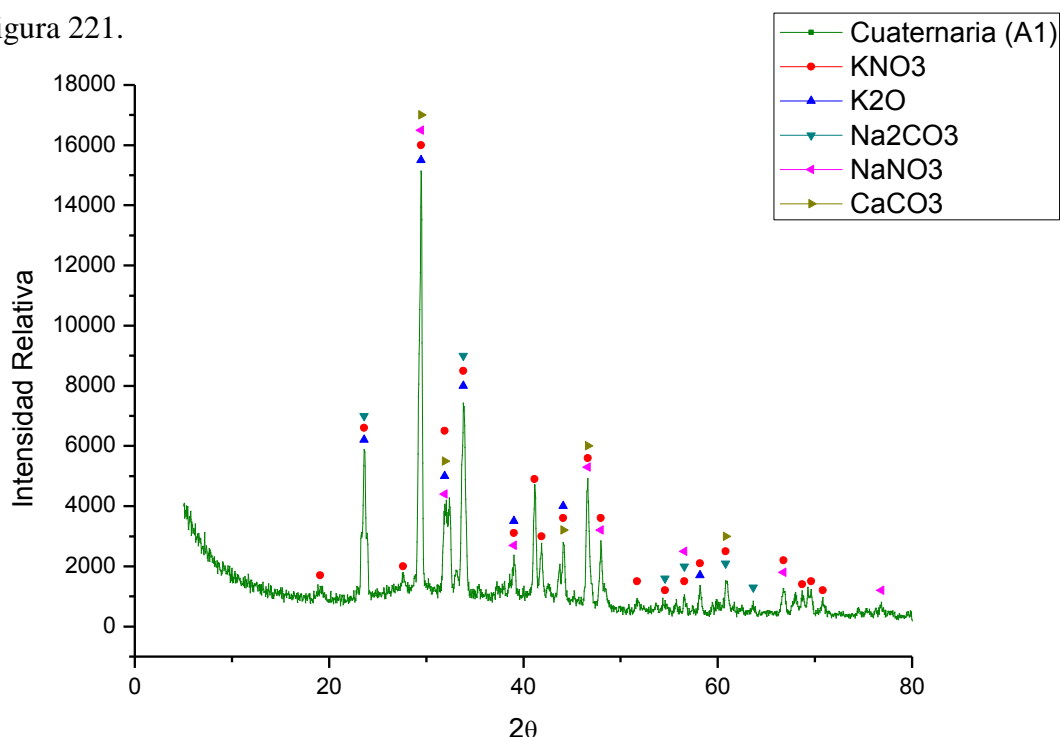


Figura 221: Estudio de rayos X en la sal cuaternaria en contacto con el acero A1 al término del ensayo.

Acero T11:

El aspecto superficial de la muestra T11 en contacto con la mezcla cuaternaria 10%LiNO₃+60%KNO₃+10%Ca(NO₃)₂ + 20%NaNO₃, aparece reflejado en la figura 222, la congregación de dichos crecimientos en algo menor que en el caso anterior para el acero A1.

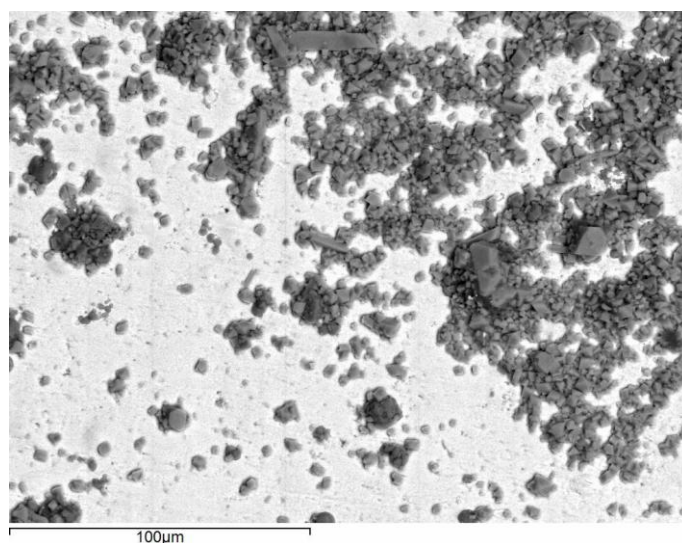


Figura 222: Análisis superficial del acero T11 inmerso en la sal cuaternaria durante 2000 horas

Superficialmente se observa una capa homogénea de óxido, en la cual se congregan diferentes tipos de partículas, unas más amorfas con mayor contenido en magnesio (análisis 4A), y otras más romboédricas, con contenido en calcio (4B). Este comportamiento se comprueba en el estudio superficial realizado en la figura 223.

Análisis	O	Mg	Ca	Fe
4A	25.50	71.16	0.87	2.47
4B	48.06	7.31	41.49	3.14
4C	17.09	2.08	1.01	79.81

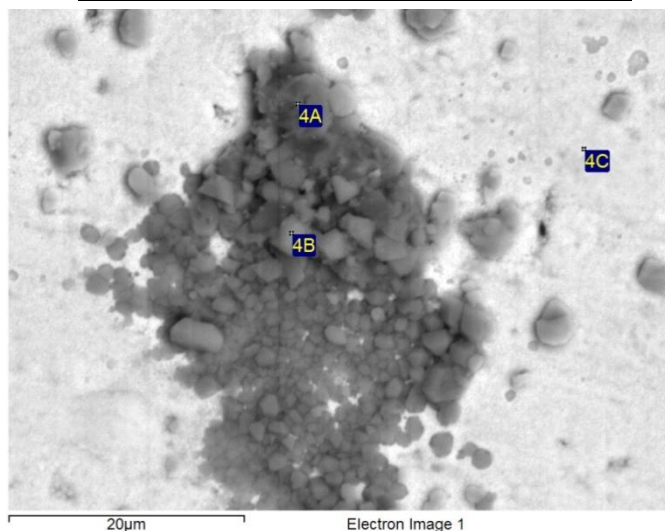


Figura 223: Análisis superficial del acero T11 inmerso en la sal cuaternaria durante 2000 horas

El estudio transversal, a 1500 horas de ensayo, de dicha muestra se observa en la figura 224.

Análisis	O	Mg	Ca	Mn	Fe
D3-1	37.31	60.44			2.24
D3-2	16.31	5.69	0.62		77.38
D3-3				0.59	99.41

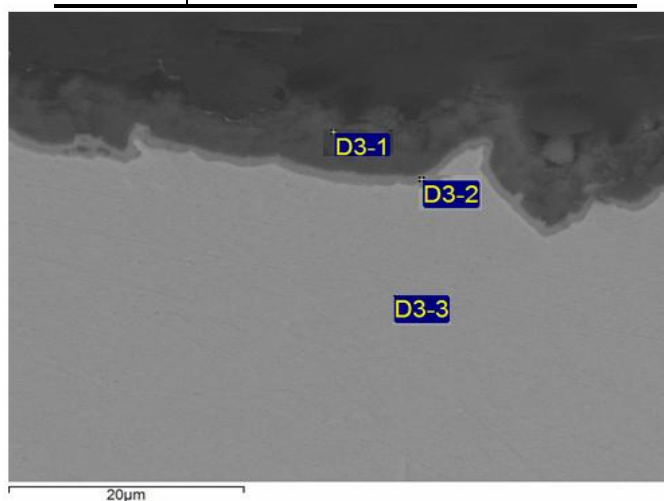


Figura 224: Análisis transversal de la probeta T11 tras 1500 horas de exposición en mezcla cuaternaria.

Es importante destacar en esta figura la capa superficial con alto contenido en magnesio (análisis D3-1) y que se adhiere a la fina capa de óxido encontrada (análisis D3-2) en este material. Esta capa compacta de óxido de magnesio corresponde a los crecimientos granulares observados en el estudio superficial, superponiéndose estos sobre la fina capa de óxido generada.

Al término del ensayo (2000 horas), la capa rica en magnesio pierde consistencia, aumentando ligeramente la capa de óxido, tal y como se muestra en la figura 225.

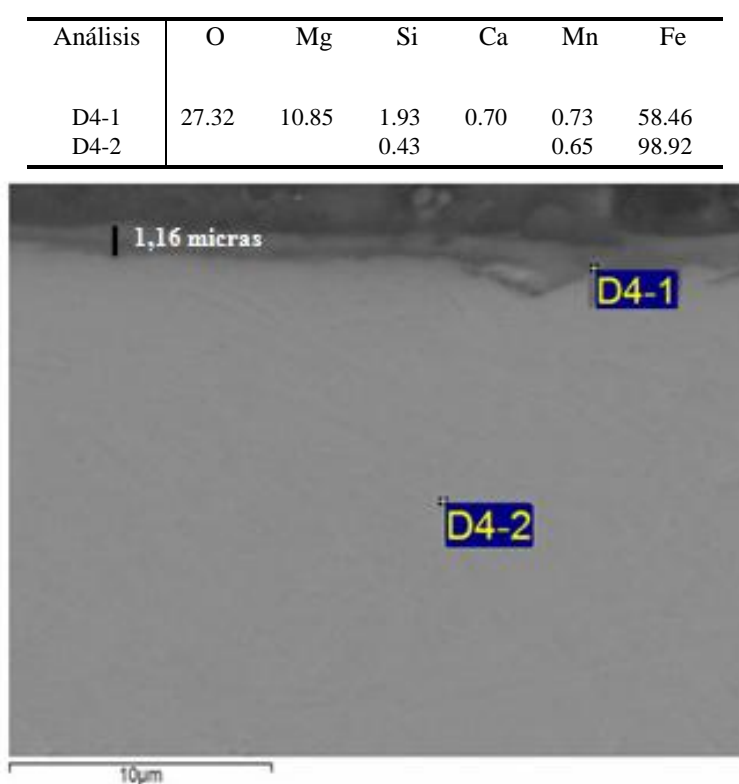


Figura 225: Análisis transversal de la probeta T11 tras 2000 horas de exposición en mezcla cuaternaria.

La capa de corrosión obtenida presenta muy bajo espesor (1,16 micras), habiendo desaparecido prácticamente la capa de óxido de magnesio encontrada a 1500 horas de ensayo.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron hematita, magnetita y carbonato de calcio (figura 226).

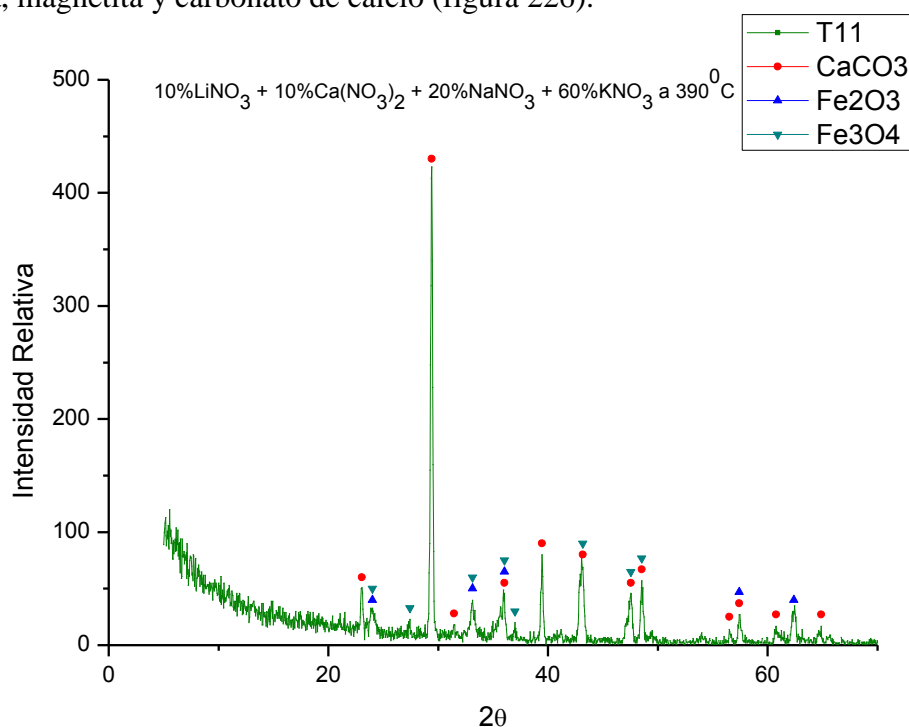


Figura 226: DRX acero T11 al término del ensayo de corrosión

Las señales más intensas para el difractograma mostrado en la figura 226, corresponden a carbonato de calcio, producto insoluble procedente de la sal y que se adhiere a la fina capa de óxidos de hierro presente en el acero.

Los productos detectados en la sal en la cual estuvo inmerso el acero son los mostrados en el difractograma de la figura 227.

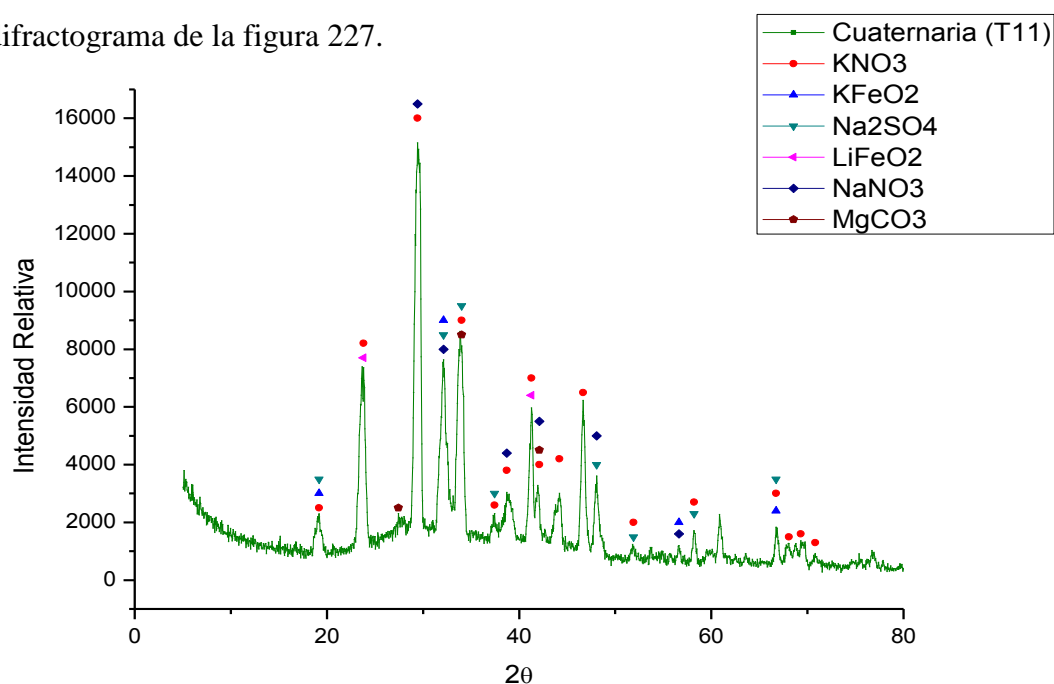
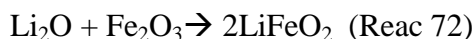


Figura 227: DRX acero T11 al término del ensayo de corrosión

Se han detectado en la sal, compuestos con contenido en hierro (perdiéndose estos del material), como KFeO_2 y LiFeO_2 . LiFeO_2 se forma a partir de la reacción 72, ya comentada:



Comprobándose la formación en el medio de reacción de óxidos de litio que mejoran la estabilidad térmica de la sal, pese a que la cantidad de LiNO_3 en la sal es solo del 10%. Junto a este óxido, cabe destacar la detección de MgCO_3 , el cual es generado a partir del MgO , detectado en la parte externa del estudio transversal, y el CO_2 atmosférico, según la reacción:



A medida que avanza en el tiempo el ensayo de inmersión, el contenido en MgO se va convirtiendo en MgCO_3 .

Acero T22:

El aspecto superficial del acero T22, el cual muestra una ganancia gravimétrica similar a los otros dos aceros ensayados tras 2000 horas de exposición en la mezcla cuaternaria, aparece reflejado en la figura 228.

Análisis	O	Mg	Ca	Cr	Fe
1A	18.32	43.68	0.38	0.83	36.80
1B	28.30	60.49	1.88	0.18	9.16

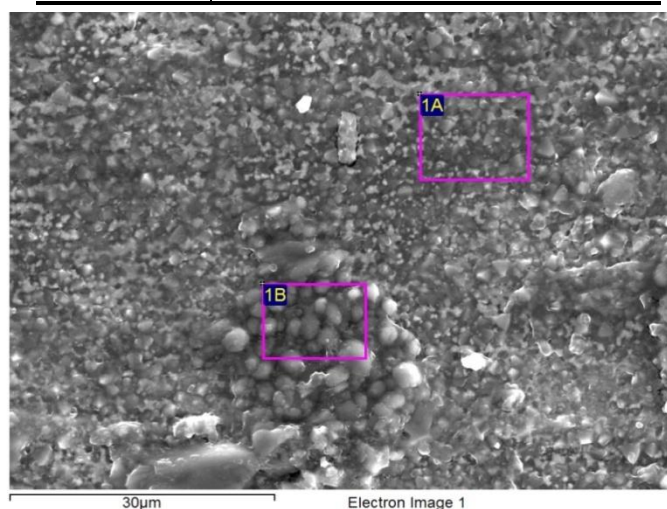


Figura 228: Análisis superficial del acero T22 inmerso en la sal cuaternaria tras 2000 horas

El análisis EDX realizado en la superficie de la muestra revela, la formación de una capa genérica con mayor contenido en oxígeno, magnesio y hierro, sobre la cual crecen partículas de óxido de magnesio.

El estudio transversal de la muestra tras 1500 horas de inmersión isoterma se observa en la figura 229.

Análisis	O	Cr	Mn	Fe
1A	20.42	1.08		78.50
1B		2.00	0.42	97.58

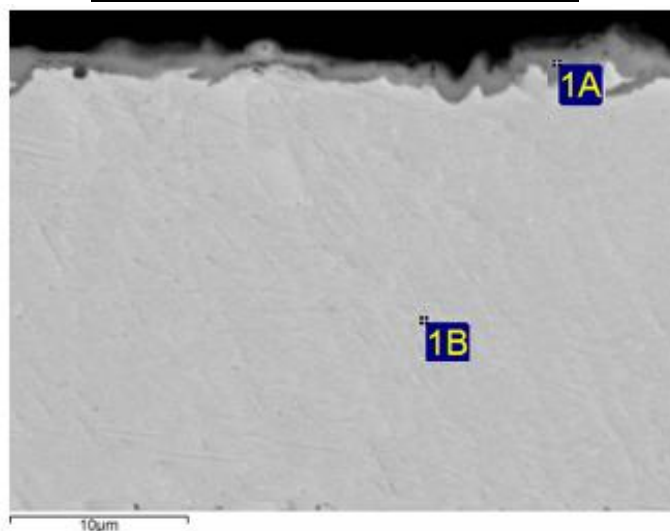


Figura 229: Estudio transversal acero T22 inmerso durante 1500 horas en mezcla cuaternaria con análisis EDX.

El acero no muestra el crecimiento de MgO observado en el acero T11, detectándose una capa delgada con contenido en oxígeno, hierro y cromo (análisis 1A), lo cual le confiere cierto carácter protector.

El análisis de la sección transversal del acero T22 al término del ensayo (2000 horas), se muestra en la figura 230.

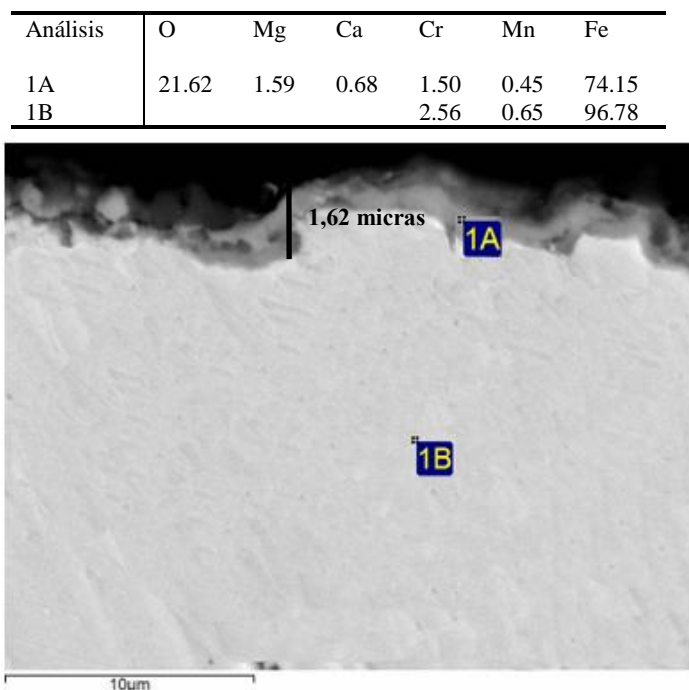


Figura 230: Estudio transversal acero T22 inmerso durante 2000 horas en mezcla cuaternaria con análisis EDX.

La capa protectora con contenido en cromo ha crecido ligeramente, alcanzando un espesor de 1,62 micras, aumentándose por consiguiente el contenido en los elementos anteriormente detectados, en el análisis 1A. Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 231.

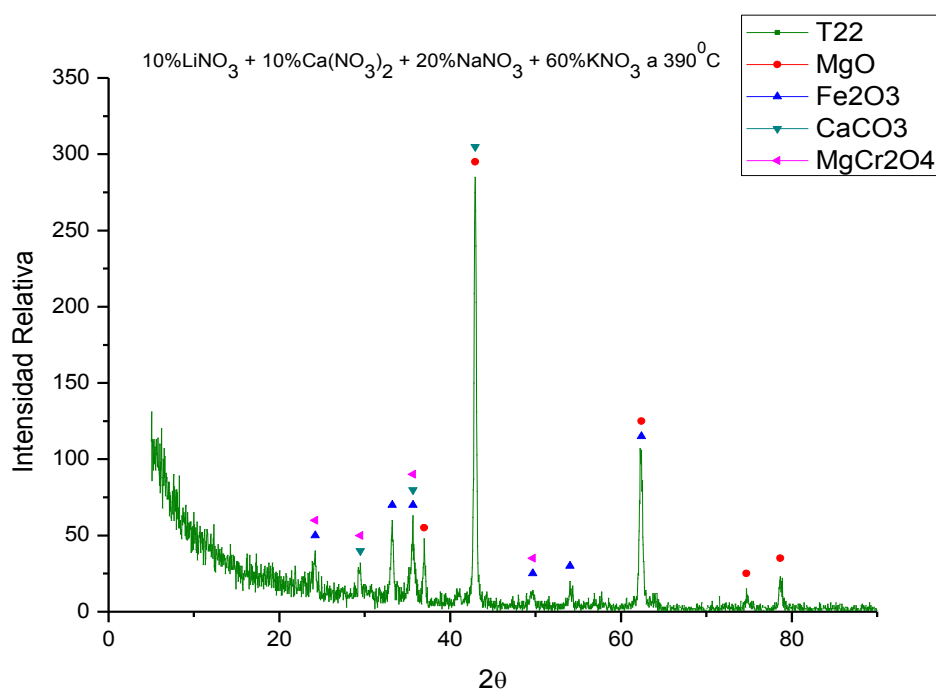


Figura 231: DRX acero T22 al término del ensayo de corrosión

La capa de cromo con carácter protector es identificada como MgCr_2O_4 , detectándose MgO y CaCO_3 como productos de naturaleza insoluble en la sal.

El cromo presente en el acero T22 es del 2,25% y pese a que se ha comprobado su difusión en este material, la capa de oxidación también presenta formación de hematita como producto de corrosión.

El análisis de difracción de rayos X realizado en la sal en la que estaba contenido el acero T22 durante las 2000 horas en las que se extiende el ensayo se muestra en la figura 232.

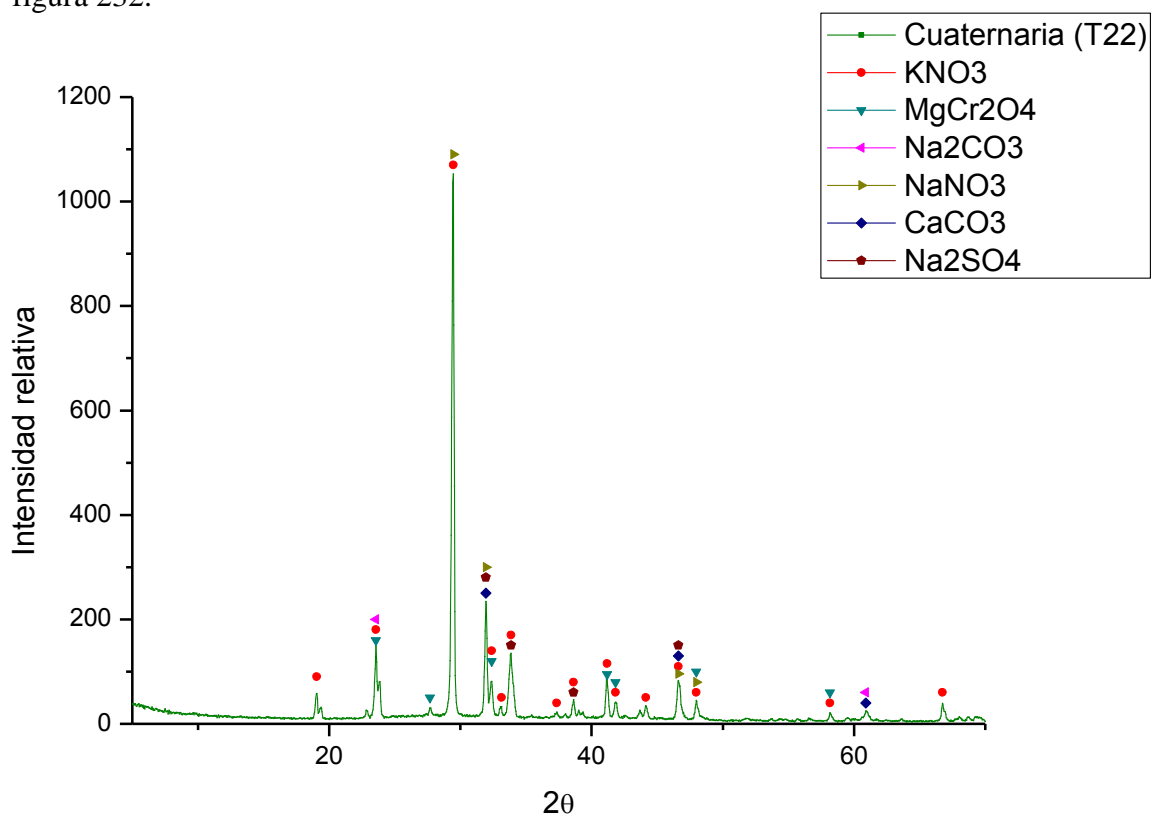


Figura 232: DRX realizado a la sal en contacto con el acero T22 al término del ensayo de corrosión

Junto a las especies de carbonatos y sulfatos ya obtenidos en otros medios salinos estudiados en esta tesis, se detecta la pérdida de contenido en MgCr_2O_4 , reduciéndose el carácter protector de dicha capa.

Los resultados del análisis químico realizado antes y después del ensayo de corrosión, se reflejan en la tabla 21:

Tabla 21: Análisis químico realizado en la sal tras el ensayo de corrosión a 390°C

Parámetro	Valores Iniciales	Sal A1	Sal T11	Sal T22
Cl ⁻ (%)	0,1468	0,15	0,15	0,14
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	566,4	1010	930	923
Ca (µg/g)	18797,6	19400	15000	14000
Cr (µg/g)	<1	<1	1,3	<1
Fe (µg/g)	<1	<1	<1	<1
Mg (µg/g)	168,23	57	57	14,5
Humedad (%)	1,179	1,5	2	2,4
NO ₂ ⁻ (µg/g)	12,9	230	320	290

La pérdida de especies con contenido en cromo por parte del acero, ha sido detectada en los difractogramas realizados a la sal al término del ensayo, siendo la perdida en el acero T11 la más significativa, al detectarse contenido en el análisis químico complementario realizado en la sal.

El contenido en magnesio detectado en el análisis de la tabla 21, presenta mayores niveles en A1 y T11, en concordancia con los análisis EDX realizados en el estudio superficial y transversal de la muestra.

Los niveles de humedad, cloruros y contenido en nitritos son moderados, al no sufrir los aceros un proceso severo de corrosión y el contenido en productos susceptibles de generar productos insolubles en la sal también presentan niveles por debajo de las sales evaluadas en esta investigación.

Como se ha comentado anteriormente, se ha realizado un estudio de la corrosión producida en esta sal cuaternaria a 550°C, a fin de simular las condiciones de almacenamiento en las centrales de torre con receptor central y ver si el comportamiento de la nueva sal cuaternaria propuesta cumple los requisitos para su implantación en dichas centrales.

Simulación de condiciones de almacenamiento en centrales solares con receptor central de torre (550°C).

Los aceros ensayados a la temperatura de 550°C son los aceros inoxidables AISI 304, 430 y 316, cuyas composiciones aparecen reflejadas en la tabla 3.

La ganancia de masa gravimétrica experimentada por estos aceros, durante 1000 horas de inmersión a 550°C, se muestra en la figura 233.

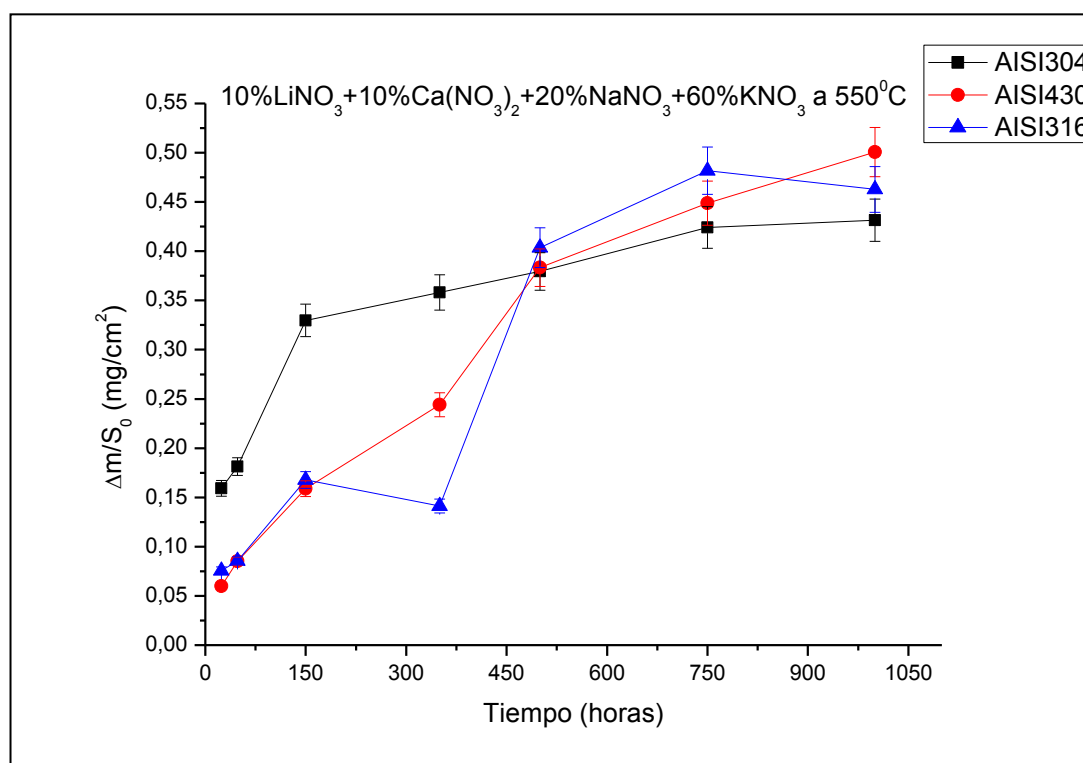


Figura 233: Ganancia de masa gravimétrica en aceros inmersos en sal cuaternaria a 550°C durante 2000 horas

El ensayo no pudo continuarse por encima de las 1000 horas al descomponer la sal y evaporarse, por lo que el ensayo de esta sal cuaternaria a 550°C solo se va a realizar en esas 1000 horas de ensayo. Los aceros muestran un buen comportamiento frente a la corrosión, con ganancias de masa en torno a 0,47 mg/cm².

Con el objetivo de explicar estas ganancias de masa gravimétricas se ha realizado un estudio microestructural de los aceros al término del ensayo de corrosión.

Acero Inoxidable austenítico 304:

El acero AISI 304 presenta una ganancia de masa lineal durante las primeras 150 horas de inmersión isoterma, manteniéndose la ganancia de masa en torno a esos valores ($0,42 \text{ mg/cm}^2$) hasta el término del ensayo.

El aspecto superficial de la muestra AISI 304 tras 1000 horas de exposición en la mezcla cuaternaria, aparece reflejado en la figura 234.

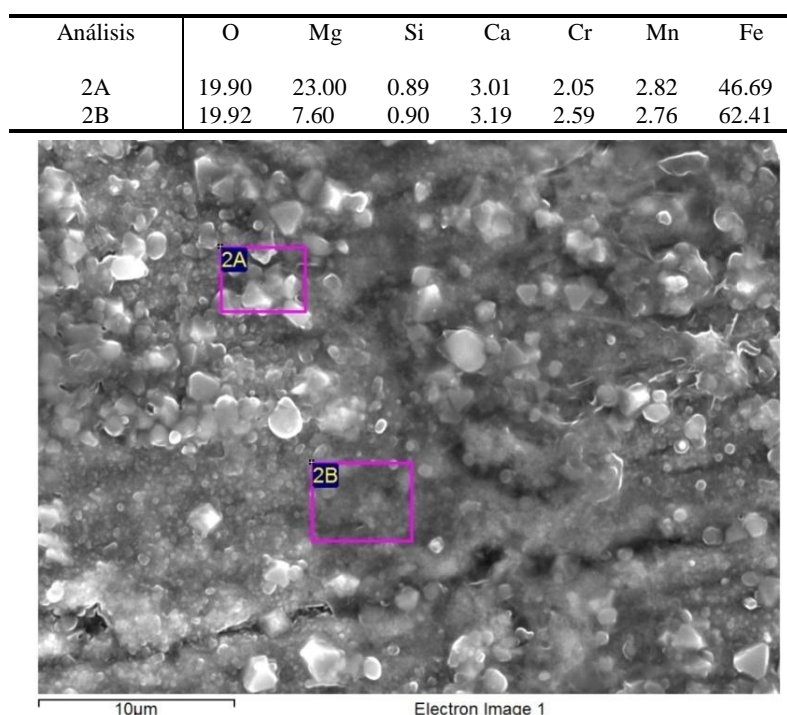


Figura 234: Análisis superficial del acero 304 en contacto con la sal cuaternaria durante 2000 horas a 550°C

El análisis EDX, realizado en la superficie de la mezcla, detecta una capa con contenido en oxígeno y hierro principalmente, así como la detección de cromo (dando carácter protector a la capa, el cual estará más presente en la parte más cercana al sustrato), calcio y magnesio.

Este último componente presenta un mayor porcentaje en las partículas detectadas sobre el material.

El estudio transversal de la muestra tras 1000 horas de inmersión se observa en la figura 235.

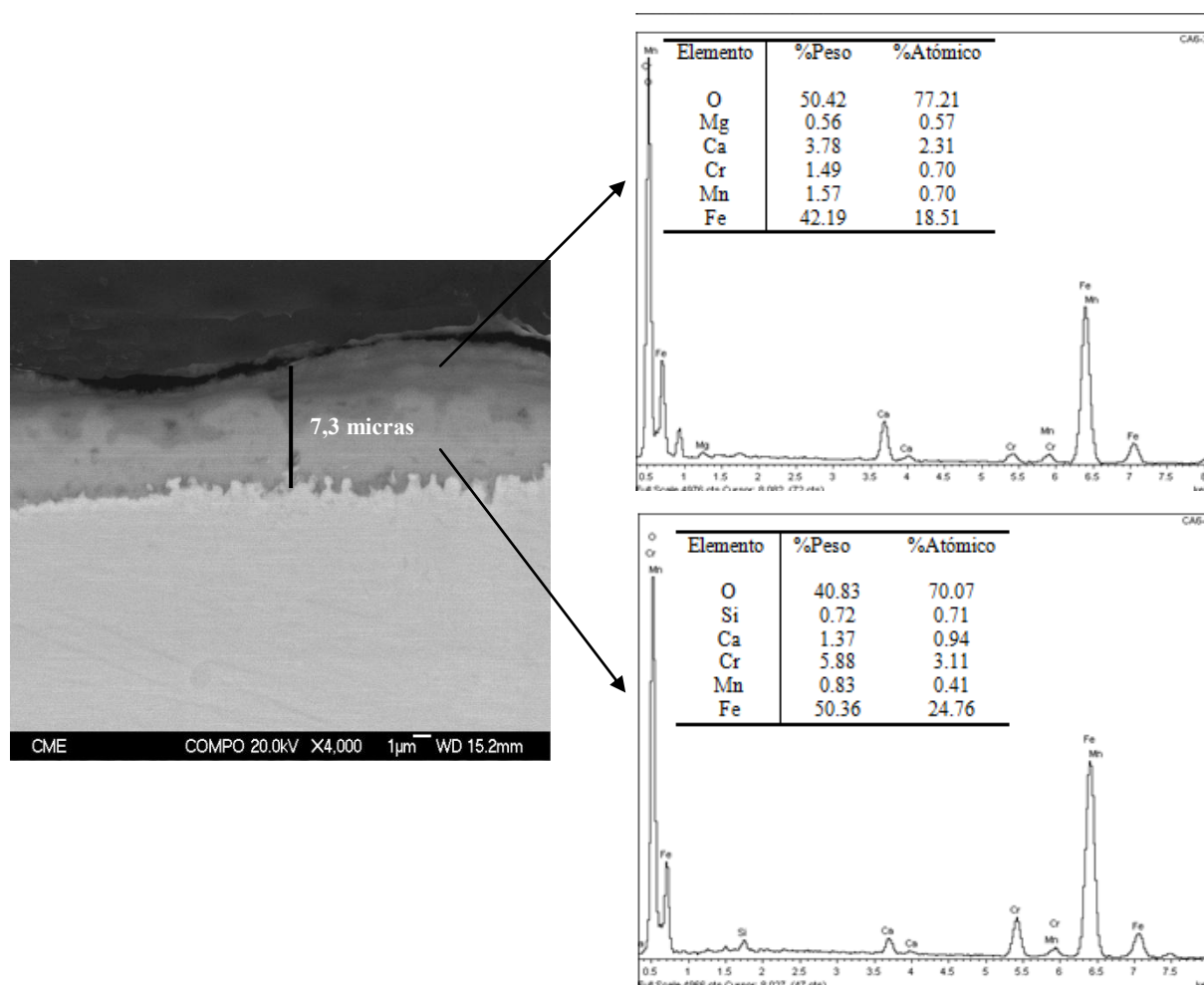


Figura 235: Estudio transversal del acero 304 inmerso en sal cuaternaria a 550°C

El estudio transversal de la muestra de acero 304 muestra un espesor metalográfico de 7,3 micras, detectándose como principales elementos constitutivos de la capa de corrosión el hierro y el oxígeno, adicionándose a este contenido, calcio en la parte más externa de la capa y cromo en la zona más próxima al material base, presentando dicha zona un carácter más protector.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 236.

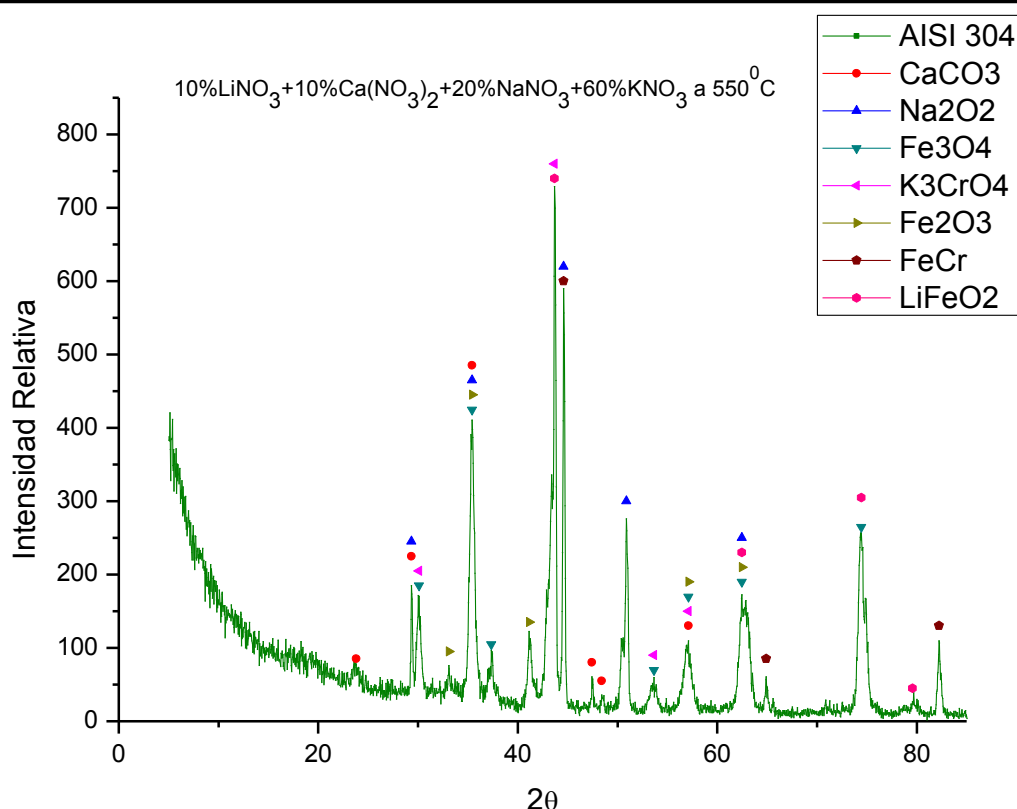
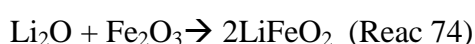


Figura 236: DRX realizado en el acero 304 al término del ensayo de corrosión

Se detectan como principales productos de corrosión hematita y magnetita, encontrándose que en este caso, que el compuesto de cromo formado en el acero es el correspondiente a la reacción con los iones potasio del contenido de la sal (K_3CrO_4). Es importante destacar la formación de $LiFeO_2$, el cual se obtiene a partir de la reacción 74, ya comentada:



Comprobándose así, la formación en el medio de reacción de óxidos de litio que mejoran la estabilidad térmica de la sal, los cuales todavía están presentes a 550°C. Junto con estos óxidos de litio se detecta Na_2O_2 , el cual da cierto carácter básico a la sal y mejora la estabilidad de la misma.

El ensayo solo pudo llevarse hasta las 1000 horas, al evaporarse toda la sal en los crisoles de ensayo, por lo que no se ha podido realizar un análisis de rayos X de la sal en la que estuvieron inmersos los aceros.

Acero Inoxidable ferrítico 430:

La curva gravimétrica para el acero AISI 430 (figura 233) muestra una ganancia de masa ascendente durante las 1000 horas del test isoterma a 550°C, realizándose un estudio microestructural de la muestra, a fin de elucidar los productos de corrosión generados en ella.

El estudio superficial de la muestra AISI 430 tras 1000 horas de exposición en la mezcla cuaternaria, aparece reflejado en la figura 237.

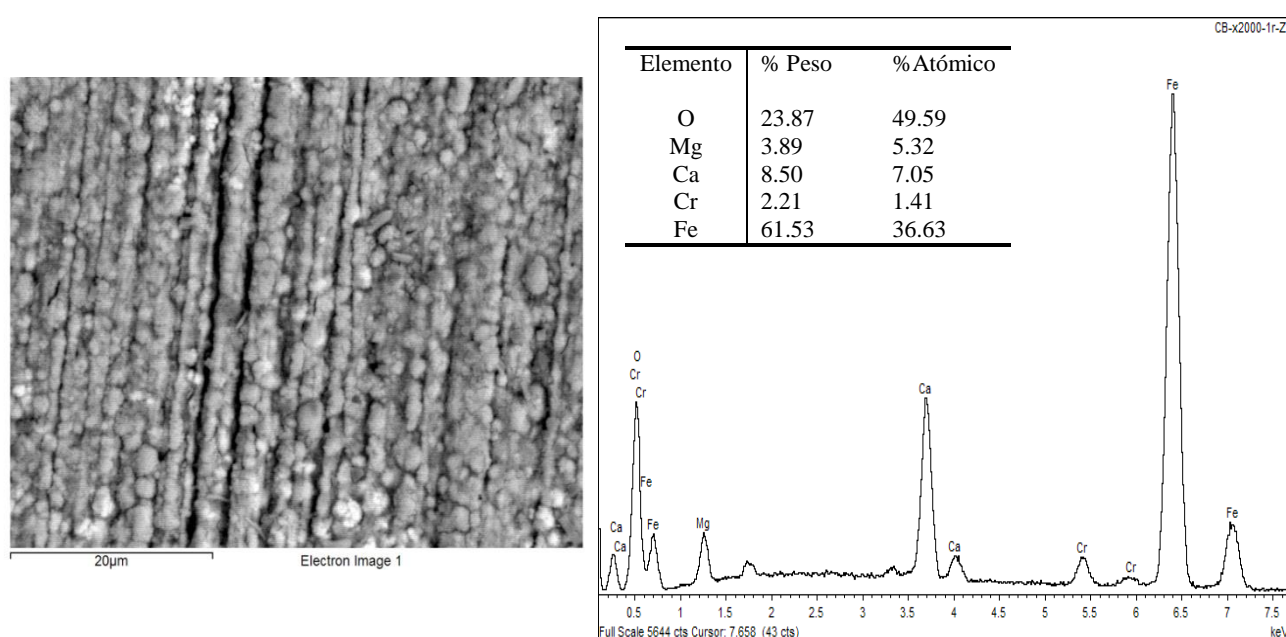


Figura 237: Análisis superficial del acero 430 en contacto con la sal cuaternaria durante 2000 horas

El aspecto superficial de la muestra presenta un crecimiento de capa homogéneo, detectándose en ella como componentes principales oxígeno y hierro, y en menor cantidad magnesio, calcio y cromo.

El aspecto transversal al término de las 1000 horas de ensayo presenta un espesor de capa de 6,19 micras de óxido de hierro, detectándose contenido en calcio y cromo, tal y como se observa en la imagen y en el análisis EDX de la figura 238.

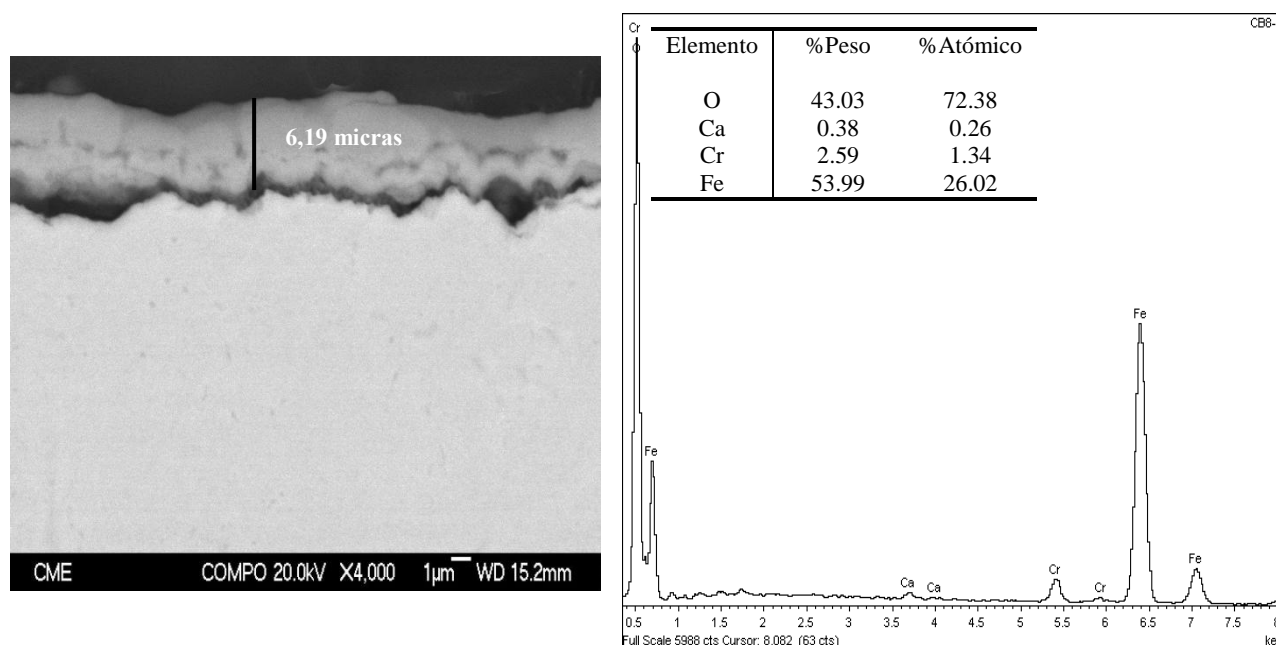


Figura 238: Análisis transversal del acero 430 en contacto con la sal cuaternaria durante 2000 horas

El análisis EDX realizado en el SEM muestra que el contenido de la capa formada es de oxígeno y hierro, principalmente. Detectándose cierto contenido en cromo, procedente del acero, y calcio, impureza de la sal. La capa de óxido presenta una sección horizontal a lo largo de la capa, situándose el mayor contenido en cromo en la zona más próxima al material, estando la parte más externa en contacto con la sal, pudiendo formar algún compuesto con las impurezas de la misma.

Esta capa formada presenta un carácter más protector de lo que se observó en el estudio de este acero en la sal binaria a 550°C, formándose una capa protectora compacta y no detectándose zonas de difusión preferencial de cromo, los cuales dan una protección selectiva poco homogénea, obteniéndose por tanto un peor comportamiento frente a la corrosión.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 239.

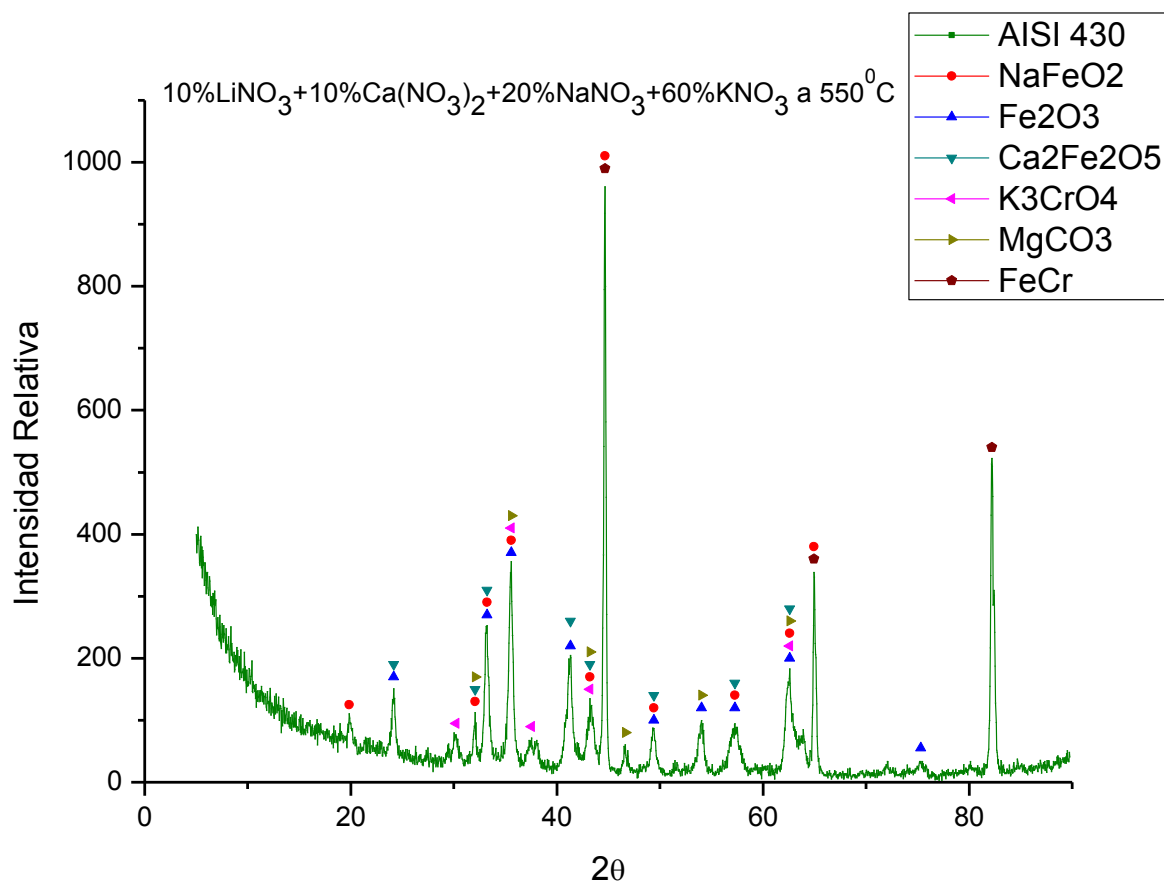


Figura 239: DRX acero 430 al término del ensayo de corrosión

Se detecta hematita como principal producto de corrosión en la muestra, junto con compuestos de hierro formados con impurezas de la sal, como $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ y NaFeO_2 , identificándose la especie protectora, al igual que en el acero 304, como K_3CrO_4 .

Acero Inoxidable austenítico 316

El acero AISI 316 es el actualmente usado en las centrales solares de torre para conducir las sales fundidas, por lo que también va a ser estudiado su comportamiento en la mezcla cuaternaria diseñada.

El aspecto superficial de la muestra AISI 316 tras 1000 horas de exposición en la mezcla cuaternaria, aparece reflejado en la figura 240.

Análisis	O	Na	Mg	Si	Ca	Cr	Mn	Fe
1B	18.43	0.70	3.08	1.46	13.33	3.75	2.10	57.14
1C	14.94	8.29	1.20	0.78	19.27	2.53	2.03	50.96

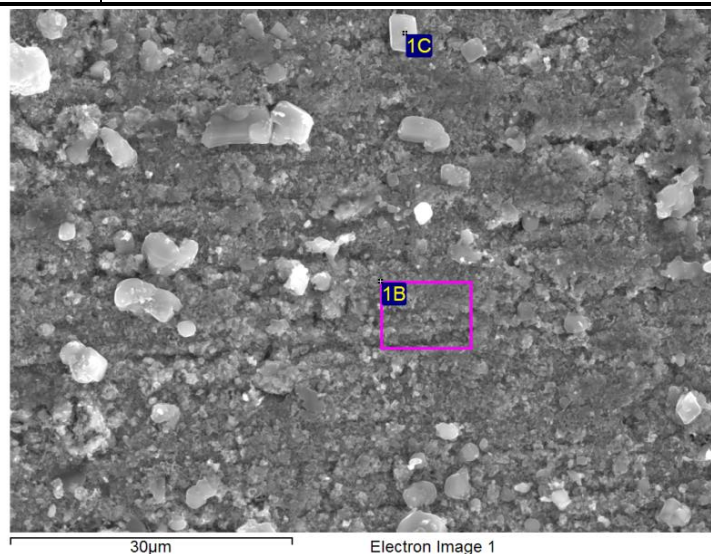


Figura 240: Análisis superficial del acero 316 en contacto con la sal cuaternaria durante 2000 horas

Se observa una capa compacta de óxido de hierro con contenido en magnesio, cromo y calcio adicionalmente. El análisis 1C que corresponde a las partículas blanquecinas observadas superficialmente, detecta mayor contenido en calcio ya que el resto de elementos detectados corresponden a la capa superficial generada por debajo de estas partículas.

En la figura 241 se observa el estudio transversal de la muestra tras 1000 horas de inmersión.

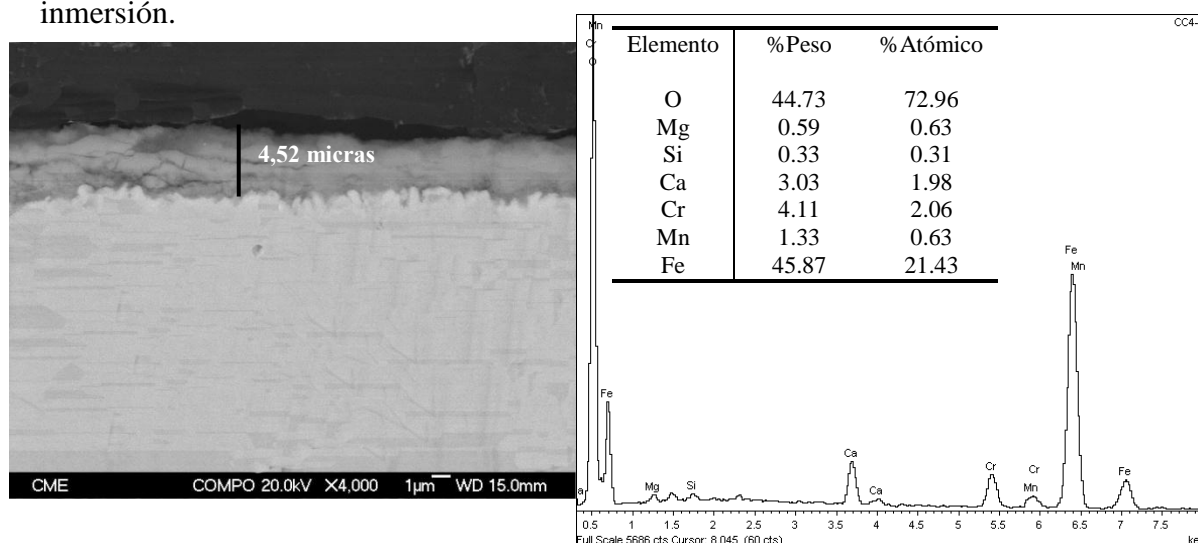


Figura 241: Análisis transversal del acero 316 en contacto con la sal cuaternaria

El acero 316 presenta el menor espesor metalográfico encontrado en los aceros estudiados a 550°C en esta mezcla cuaternaria, siendo este de 4,52 micras. Se observa una capa compacta, cuyo análisis EDX revela la presencia de un óxido de hierro con mayor contenido en calcio y cromo que lo observado en los análisis anteriores realizados en el mismo medio de reacción y en relación a los espesores de capa obtenidos.

Los productos de corrosión detectados mediante difracción de rayos X fueron los observados en la figura 242.

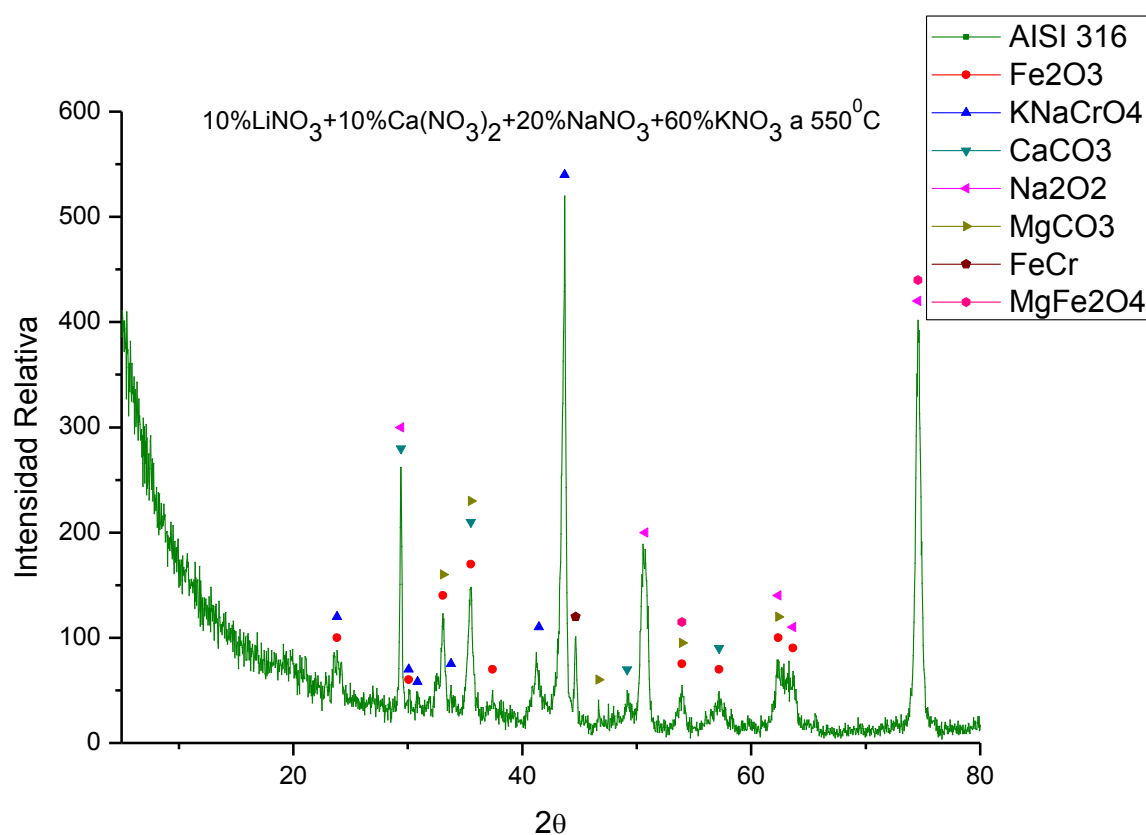
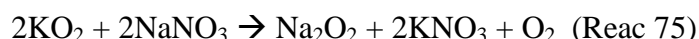


Figura 242: DRX acero 316 al término del ensayo de corrosión

Se detecta hematita y magnesioferrita como principales productos de corrosión, junto con compuestos insolubles en la sal, que en este caso se adhieren a la muestra, como son los carbonatos de magnesio y calcio. La especie protectora de cromo generada en el acero es en este caso la espinela mixta (K,Na)CrO₄.

Debido al elevado contenido en potasio en la mezcla cuaternaria diseñada y a la elevada temperatura a la que se ha realizado el estudio de corrosión (550°C), es muy posible que en el medio exista una elevada concentración de la especie KO_2 , la cual reacciona con el nitrato de sodio del medio, mediante la reacción postulada por De Jong et al [96], aumentando el contenido de Na_2O_2 en el medio, tal y como se ha detectado en el difractograma de rayos X realizado en la sal al término del ensayo.



6.7.3 Discusión de resultados

Como última mezcla estudiada en la presente tesis se ha diseñado una sal cuaternaria de composición 10% LiNO_3 + 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 20% NaNO_3 + 60% KNO_3 tomando como referencia los resultados obtenidos en las mezclas con contenido en litio y calcio, tratando igualmente de estar acorde con los parámetros económicos el mercado solar. Tanto el punto de fusión (132,08°C) como la estabilidad térmica (552,68°C) encontrados en la sal, están en un rango aceptable y a tener en cuenta como posible mezcla sustituta de la actual sal binaria solar.

El parámetro que más se puede destacar de esta mezcla cuaternaria es el aumento encontrado en la C_p , ya que presenta un valor de 1,518 J/g °C, siendo la única mezcla estudiada en esta tesis que mejora este parámetro respecto a la sal binaria solar. Esta característica es muy importante ya que se requerirá menor cantidad de sal para almacenar la misma energía actual.

La viscosidad encontrada en esta sal es bastante elevada a 150°C, aunque esta disminuye considerablemente (igualándose con el resto de formulaciones) al aumentarse la temperatura tan solo 20°C por encima.

Como estudio final de esta tesis se amplió el ensayo de corrosión de esta mezcla cuaternaria tanto a 390°C como a 550°C, obteniéndose un excelente comportamiento frente a la corrosión a 390°C, con ganancias de masa en torno a 0,35 mg/cm² para los aceros al carbono y de bajo contenido en cromo estudiados.

En el estudio metalográfico realizado en estos aceros se obtienen compuestos de litio, tales como LiFeO_2 , lo cual corrobora que aunque el contenido de nitrato de litio es de un 10%, la cantidad es suficiente para formar óxidos de litio los cuales se integran en la capa de oxidación, mejorándose considerablemente la estabilidad térmica de la sal.

El estudio de corrosión isoterma a 550°C (simulando condiciones en centrales solares de torre), presenta unas ganancias de masa muy aceptables en los aceros inoxidables ensayados, aunque al realizarse el estudio a 550°C (temperatura a la cual la mezcla ya ha perdido un 3% y esta descomponiendo), éste solo se pudo llevar a cabo hasta las 1000 horas de ensayo, momento en el cual se evaporó la sal dejando de estar en contacto el acero.

Esta mezcla cuaternaria establece las bases para el estudio de nuevas mezclas cuaternarias de nitratos de calcio, litio, sodio y potasio, con gran potencial para usarse como almacenamiento de energía de la tecnología solar al establecer un rango de trabajo entre 132 y 550°C , mejorándose la capacidad calorífica y las propiedades corrosivas de la actual mezcla usada de composición $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$.

7. Discusión general de resultados:

Una vez estudiados los resultados individuales de cada mezcla salina diseñada, se van a discutir los resultados encontrados de forma más general comparándose los diferentes parámetros obtenidos en cada sal con el objetivo de proponer mezclas diseñadas para su uso como fluido almacenador de la energía en las centrales termosolares de concentración.

Las mezclas evaluadas han sido:

- Sal Binaria: $60\% \text{NaNO}_3 + 40\% \text{KNO}_3$
- Ternaria Nitrito: $40\% \text{NaNO}_2 + 7\% \text{NaNO}_3 + 53\% \text{KNO}_3$
- Ternaria Calcio: $48\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 7\% \text{NaNO}_3 + 45\% \text{KNO}_3$
- Ternaria Li: $20\% \text{LiNO}_3 + 52\% \text{KNO}_3 + 28\% \text{NaNO}_3$
- Ternaria Li/Ca: $30\% \text{LiNO}_3 + 60\% \text{KNO}_3 + 10\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- Cuaternaria: $10\% \text{LiNO}_3 + 10\% \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 20\% \text{NaNO}_3 + 60\% \text{KNO}_3$

Como se ha comentado a lo largo de este trabajo, el actual fluido de almacenamiento de energía usado es la sal binaria solar de composición 60% NaNO_3 + 40% KNO_3 , cuyo punto de fusión (223°C) obliga a las conducciones por las cuales circula este fluido a trabajar por encima de esta temperatura y con un parámetro de seguridad para evitar el congelamiento parcial de esta sal, por lo que toda la central tiene que mantener una temperatura de al menos 280°C , produciéndose un elevado consumo energético en dichas plantas.

Por lo tanto el punto de fusión/solidificación de estas formulaciones debe disminuirse considerablemente para que la tecnología solar optimice los elevados costes económicos que actualmente necesita y se convierta en una tecnología más rentable y accesible a los requerimientos energéticos de la sociedad actual. En la figura 243 se muestran las diferentes curvas térmicas obtenidas en los fluidos estudiados en esta tesis.

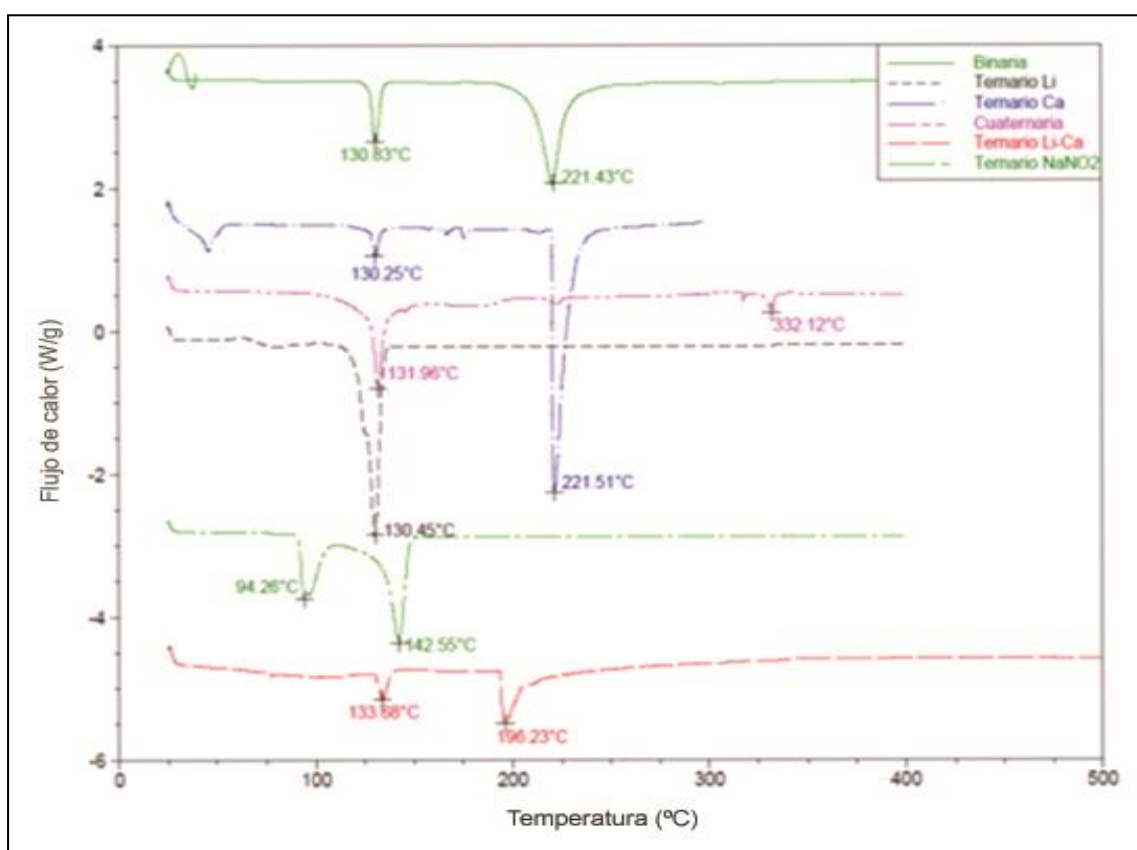


Figura 243: DSC obtenidos en los fluidos diseñados

La mezcla, en la cual se ha obtenido menor punto de fusión es la mezcla ternaria de calcio de composición 48% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 7% NaNO_3 + 45% KNO_3 , con $130,25^\circ\text{C}$.

En esta curva térmica (en azul) se obtiene una transición a 221,51°C, la cual podría llevar a confusión a la vista de la curva térmica correspondiente a la sal binaria solar, la cual funde a 221,43°C, asignándose esta señal a la fusión. Sin embargo el aspecto visual realizado en esta mezcla comprueba que la fusión del material se realiza a 130°C. Todas las mezclas salinas evaluadas en la presente investigación disminuyen el punto de fusión de la sal binaria solar, estableciéndose el siguiente orden (de menor a mayor) respecto al punto de fusión:

Ternaria Ca \cong Ternaria Li < Cuaternaria < Ternaria Li/Ca < Ternaria NaNO₂ << Binaria

Sin embargo, junto con la disminución de la temperatura de trabajo de las centrales, es importante que las mezclas salinas tengan la mayor estabilidad térmica posible, para poder así almacenar a mayor temperatura la energía, mejorándose considerablemente el rendimiento de la central solar. Por lo tanto se ha realizado un estudio de estabilidad mediante análisis termogravimétrico (TGA), estableciéndose la temperatura máxima de trabajo cuando la sal ha perdido un 3% en peso, asumiéndose por tanto la descomposición de la misma a partir de este punto. La figura 244 muestra el estudio de TGA comparativo para las formulaciones de sales estudiadas.

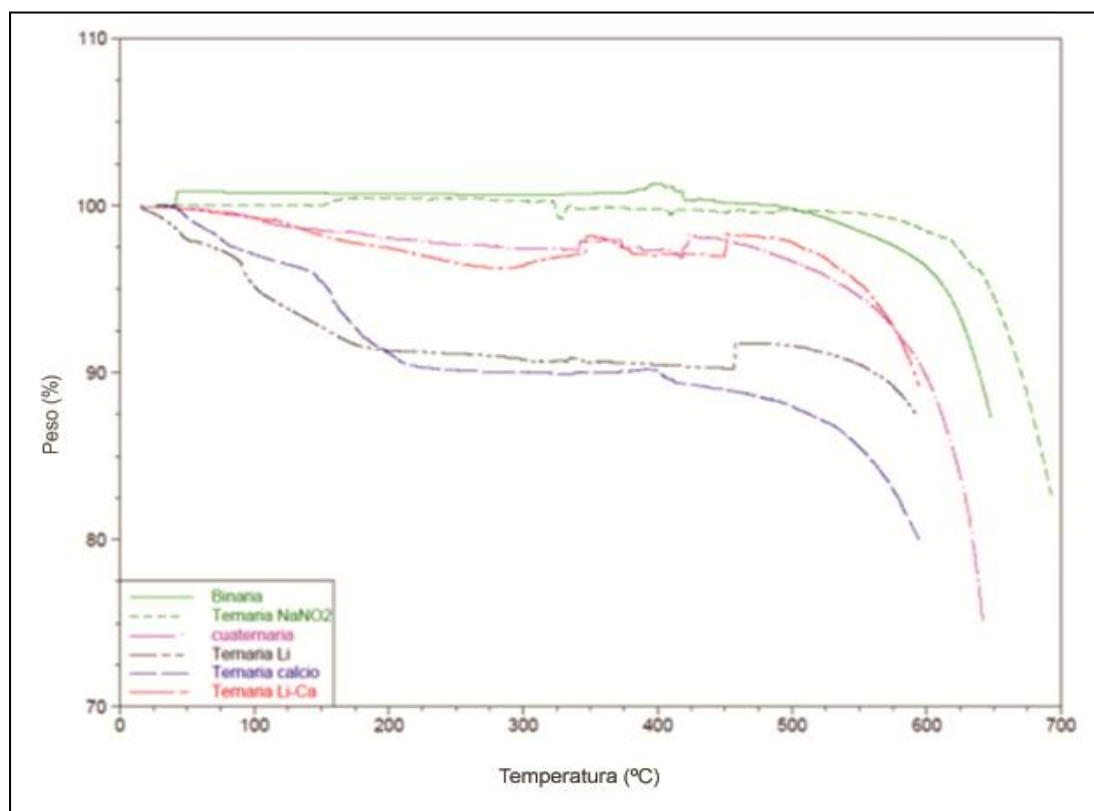


Figura 244: TGA obtenidos en los fluidos diseñados

Las curvas térmicas presentan diferentes transiciones de estabilidad según el contenido en agua de las mismas. Estableciendo del mismo modo un orden de mayor a menor estabilidad térmica obtenida en las formulaciones estudiadas de:

Ternaria NaNO_2 > Binaria > Ternaria Li > Ternaria Li/Ca > Cuaternaria > Ternaria Ca

Aunque en este caso el rango de diferencia es más corto encontrándose todas ellas entre 525 y 630°C.

El tercer parámetro importante en el estudio de los nuevos fluidos candidatos a usarse en almacenamiento de energía solar es la capacidad calorífica de las mezclas, ya que cuanto mayor sea este parámetro menor cantidad de sal va a ser requerida para almacenar la radiación solar absorbida, disminuyéndose por tanto el coste económico en el volumen empleado en los tanques de almacenamiento. En la figura 245 se observan los diferentes resultados obtenidos en este parámetro a la temperatura de almacenamiento en centrales solares con colectores parabólicos, 390°C.

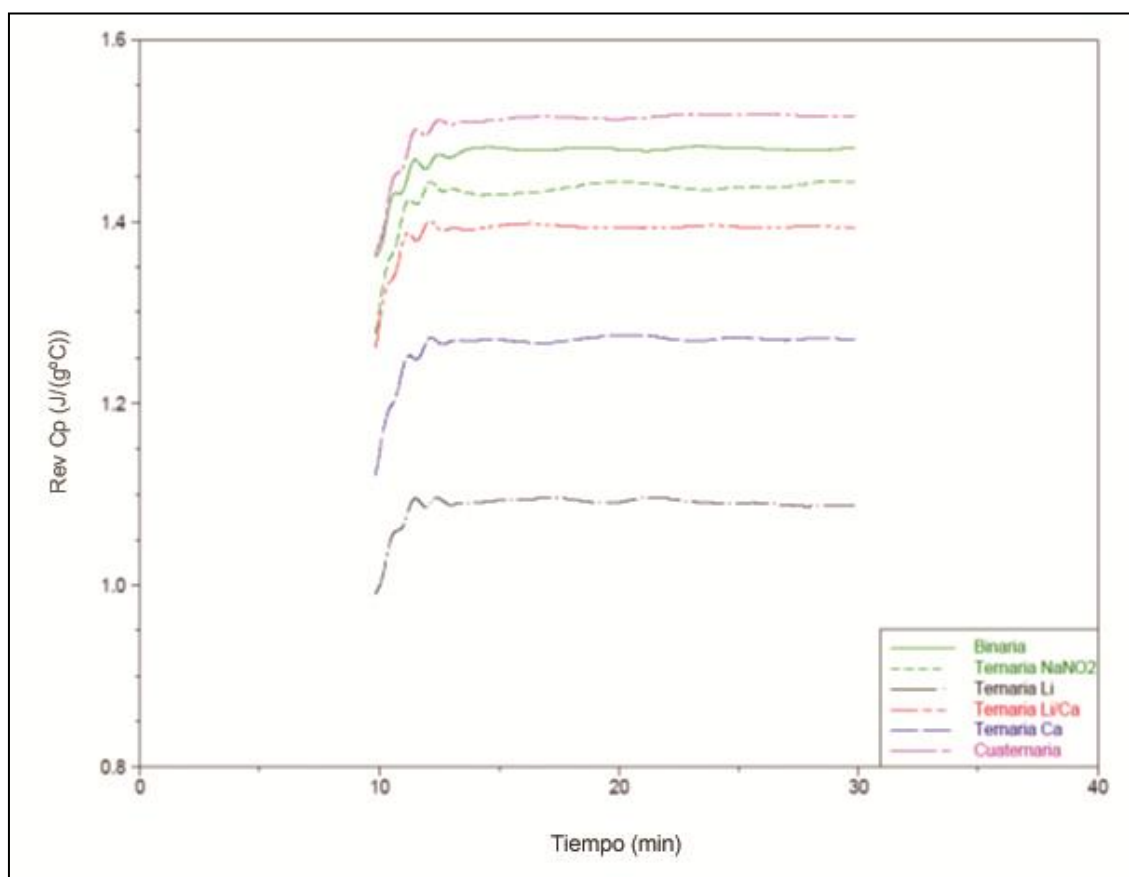


Figura 245: Capacidades caloríficas obtenidas mediante MDSC en los fluidos diseñados

El orden establecido de mayor a menor capacidad calorífica, es el siguiente.

Cuaternaria > Binaria > Ternaria NaNO_2 > Ternaria Li/Ca > Ternaria Ca > Ternaria Li

Los valores exactos obtenidos en estos tres parámetros calculados por análisis térmico aparecen resumidos en la tabla 22.

Tabla 22: Resumen parámetros físico químicos obtenidos

Mezcla de sal	Punto de fusión (°C)	Estabilidad Térmica (°C)	Capacidad Calorífica (J/g°C)
Binaria	221,04	588,51	1,498
Ternaria Nitrito	142,24	630,97	1,439
Ternaria Calcio	130,25	524,34	1,272
Ternaria Litio	130,45	586,32	1,091
Ternaria Li/Ca	132,15	570,96	1,395
Cuaternaria	132,08	552,68	1,518

Junto con estos análisis térmicos, se han realizado estudios de viscosidad, ya que las nuevas formulaciones de sales tienen el inconveniente de presentar menor fluidez a temperaturas cercanas a su punto de fusión, por lo que debe estudiarse cuidadosamente este parámetro al tener que fluir las sales dentro de la central solar. Dichos estudios han sido realizados a 150, 175, 200 y 300°C, obteniéndose los resultados reflejados en la figura 246. Siendo:

- Sal A: Ternaria Calcio
- Sal B: Ternaria Nitrito
- Sal C: Ternaria Li
- Sal D: Ternaria Li/Ca
- Sal E: Cuaternaria

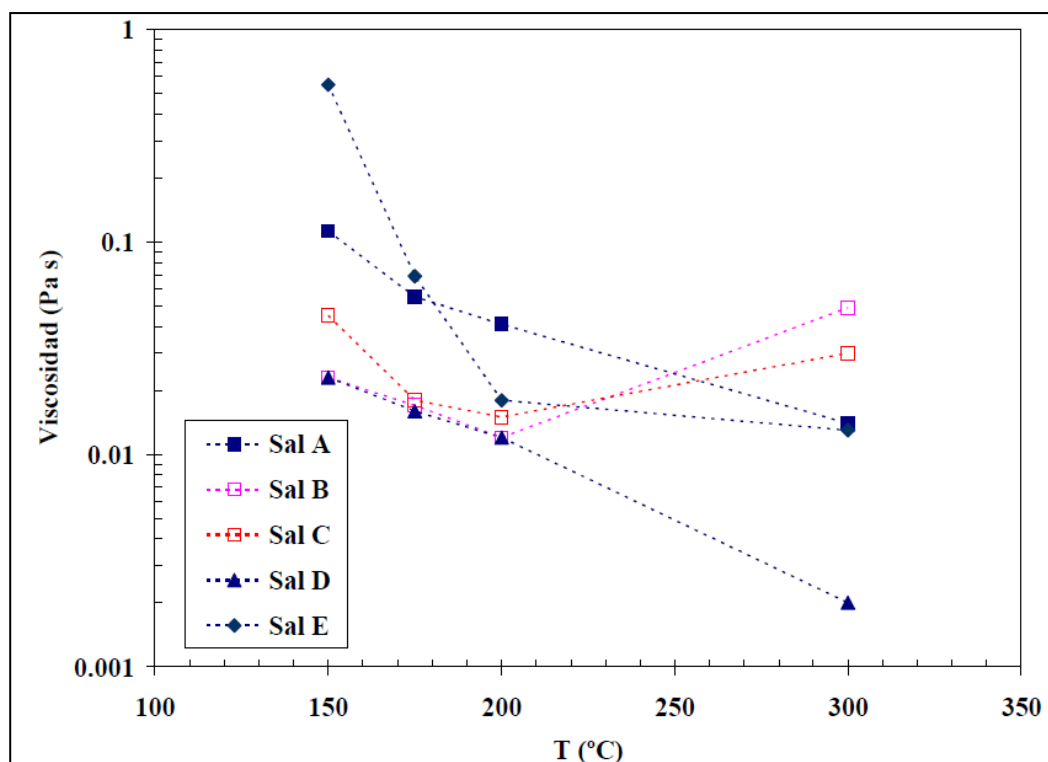


Figura 246: Viscosidades obtenidas en los fluidos diseñados en el rango de temperaturas de 150 a 300°C

Las sales muestran una disminución de la viscosidad en función de la temperatura, salvo en el caso comentado de la sal ternaria de nitrito y de litio. En el primer caso corresponde a una variación en la composición de la sal al no estar protegida de la atmosfera, oxidándose los nitritos presentes en la sal, mientras que en la sal de litio este aumento se debe a alguna formación de óxido.

En la tabla 23 se recogen los valores exactos obtenidos en el estudio de la viscosidad.

Tabla 23: Valores exactos obtenidos en el estudio reológico realizado

Temperatura (°C)	Viscosidad a velocidad de cizalla = 100 s ⁻¹				
	Sal A	Sal B	Sal C	Sal D	Sal E
150	0,1124	0,023	0,045	0,023	0,55
175	0,0552	0,017	0,018	0,016	0,069
200	0,041	0,012	0,015	0,012	0,018
300	0,014	0,049	0,03	0,002	0,013

Las mezclas disminuyen su valor de viscosidad en función de la temperatura, de forma general, obteniéndose valores por debajo de 0,1 Pa s (100cp) en todos los rangos de temperatura, salvo para la mezcla cuaternaria que presenta gran viscosidad (0,55 Pa s) a 150°C, ya que la fusión de los cuatro componentes provoca más dificultad en la fluidez de la mezcla.

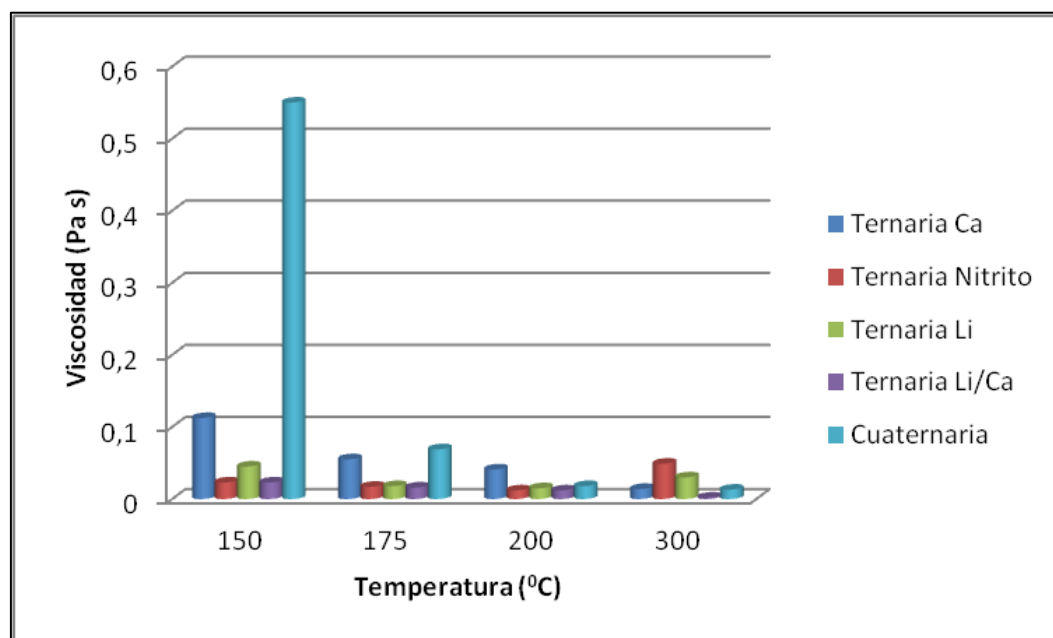


Figura 247: Diagrama de barras viscosidad frente a temperatura

A la vista de los resultados y teniendo en cuenta el factor de seguridad que se introduce siempre en este tipo de centrales termosolares, las mezclas diseñadas y que han sido evaluadas en la presente tesis, pueden fluir correctamente por la instalación solar a 175°C.

Otro parámetro a tener en cuenta en la aplicación de estas mezclas en la tecnología solar, es la conductividad térmica de la sal, ya que ésta debe transmitir el calor almacenado a un intercambiador de calor para generar vapor en la turbina eléctrica. Al no tener posibilidad de calcular este parámetro más allá de la temperatura ambiente se ha evaluado la conductividad eléctrica de la sal, ya que aunque no hay una relación directa entre ellas, también puede ser importante su estudio.

Para ello se han realizado medidas de impedancia electroquímica, en las cuales se ha determinado la resistividad presentada por el electrolito (sal fundida), a diferentes temperaturas (figura 248).

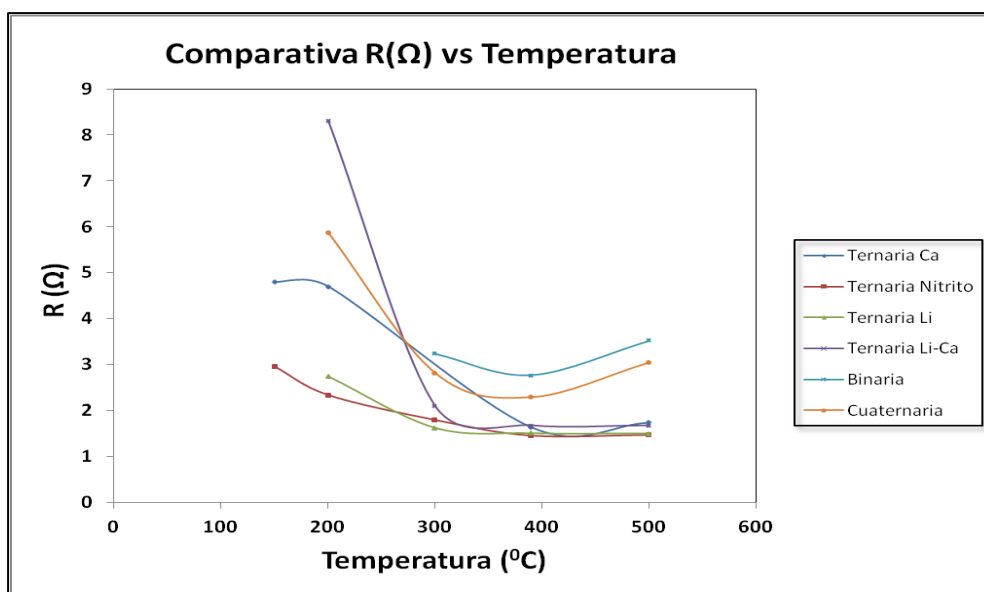


Figura 248: Comportamiento general de la resistividad del electrolito frente a T de las mezclas diseñadas

En general la resistividad disminuye con la temperatura, mejorándose por tanto la conductividad eléctrica en la sal. El diagrama de barras mostrado en la figura 249, cuantifica los valores obtenidos, observándose un comportamiento similar en las sales diseñadas para las temperaturas de almacenamiento de los dos principales tipos de centrales solares, 390 y 500°C.

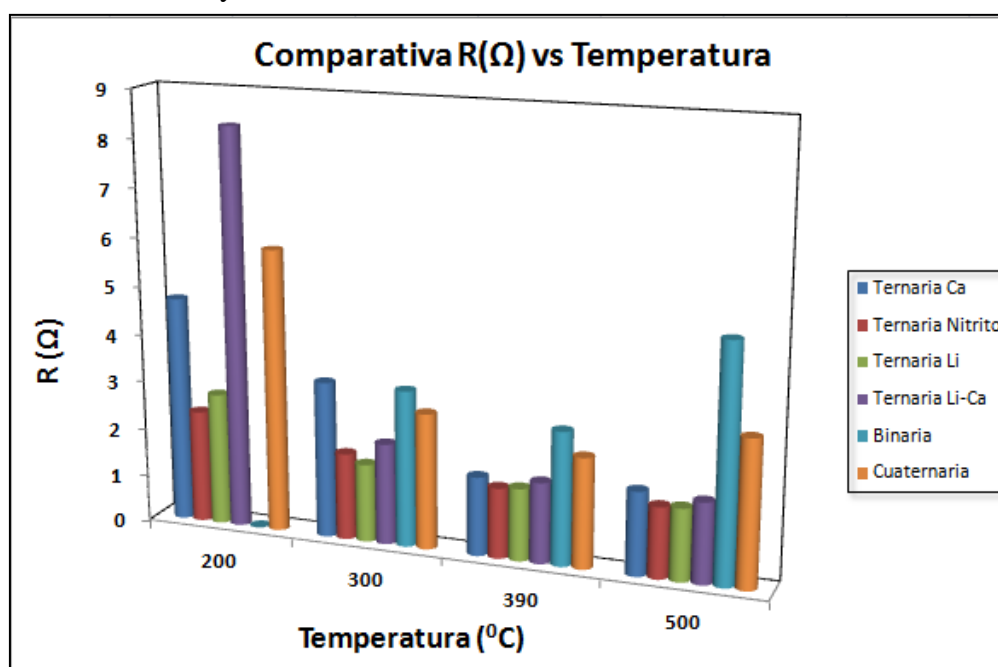


Figura 249: Diagrama de barras resistividad frente a temperatura

Destacándose una mejor conductividad eléctrica a 390 y 500°C en todas las sales diseñadas respecto a la mezcla binaria actualmente usada en esta tecnología.

Para finalizar el estudio de las mezclas salinas diseñadas, se realizaron ensayos de corrosión a elevada temperatura, simulando las condiciones de trabajo de estas sales en las centrales solares con colectores cilindro parabólicos a 390°C y de receptor central a 550°C.

En la tecnología de colectores se ha estudiado el comportamiento de tres aceros al carbono, dos de ellos con pequeñas adiciones de cromo (1,15 y 2,25, respectivamente). El acero al carbono sin contenido en cromo es el acero comercial A1, cuya composición aparece reflejada en la tabla 3 y que presenta el siguiente comportamiento gravimétrico en los diferentes fluidos estudiados a 390°C.

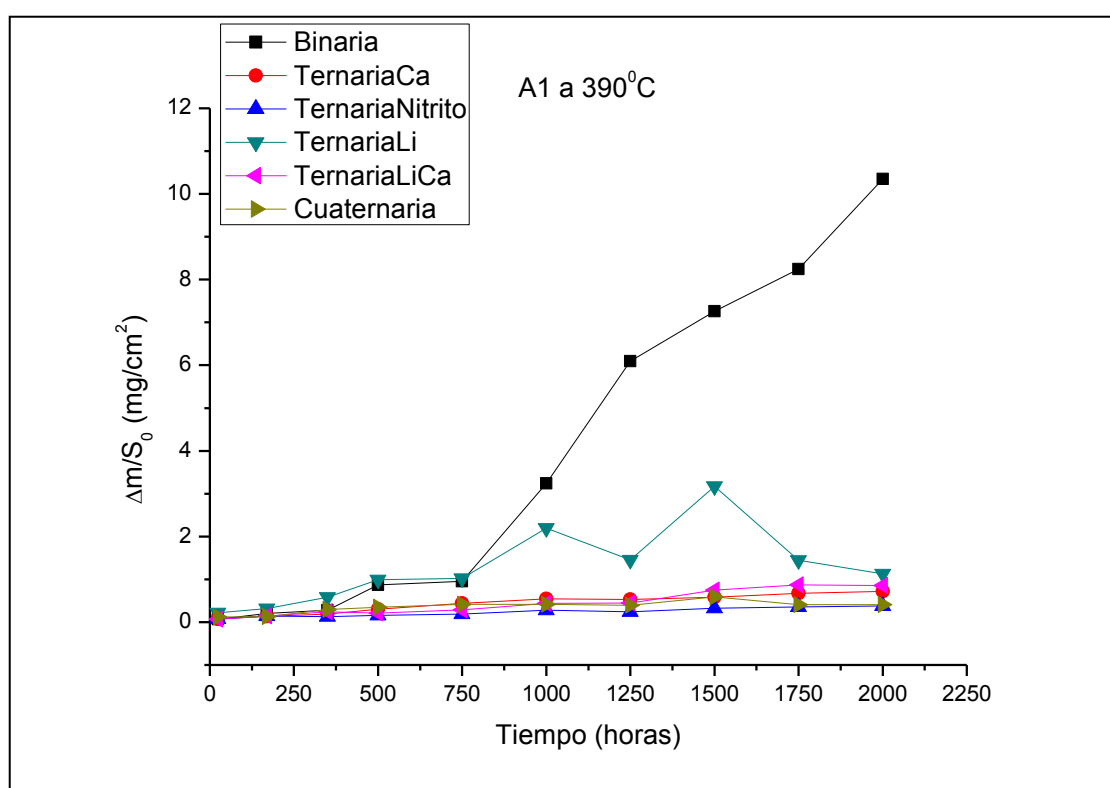


Figura 250: Resultados gravimétricos obtenidos para el acero A1 a 390°C

A la vista de los resultados obtenidos, el acero al carbono A1 presenta una cinética de oxidación lineal en contacto con la sal binaria solar, descartándose completamente el empleo de este acero como material constitutivo de la central solar que utilice este medio como fluido almacenador de la energía.

Dicho acero presenta un comportamiento gravimétrico con continuas subidas y bajadas en su ensayo en contacto con la sal ternaria de litio, alcanzándose las 71 micras al término de las 2000 horas de ensayo, desestimándose por tanto para su empleo en centrales solares con la sal ternaria de litio como fluido térmico.

El comportamiento de este acero en la sal binaria con tratamiento térmico se ve mejorado ampliamente, tal y como se observa en la figura 251, aunque sigue siendo desaconsejable su empleo en los tanques de almacenamiento de centrales solares de concentración, al tener una tendencia ascendente al término del ensayo.

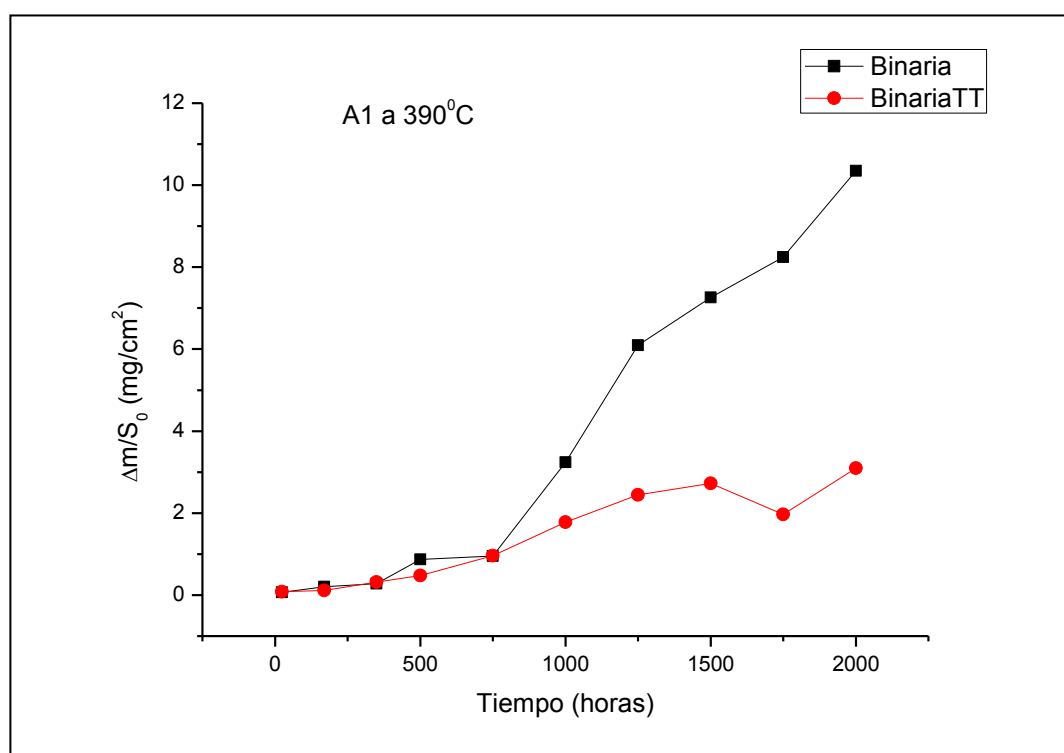


Figura 251: Comparativa gravimétrica del acero A1 en contacto con la sal binaria con/sin tratamiento térmico

En la figura 252 se amplía el comportamiento gravimétrico obtenido para el acero A1 en el resto de medios estudiados, y en los cuales presenta muy buen comportamiento frente a la corrosión, estableciéndose para este acero al carbono el siguiente orden de corrosión gravimétrica, apareciendo en rojo los medios donde no se valida su uso y en verde en los que sí que permiten el mismo.

Binaria >> Binaria TT > Ternaria Litio >> Ternaria Li/Ca > Ternaria Ca > Cuaternaria > Ternaria Nitrito.

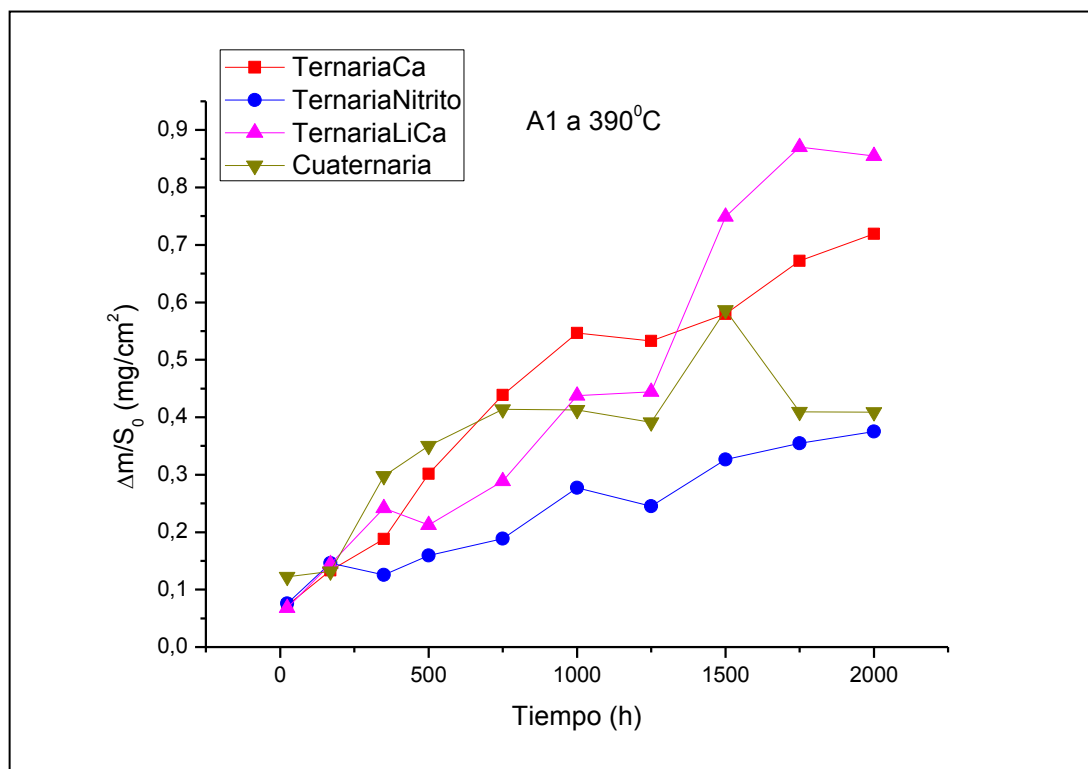


Figura 252: Ampliación resultados gravimétricos en acero A1 en las sales con mejor comportamiento

Los análisis químicos realizados en la sal, en el acero A1 tanto iniciales como finales, aparecen reflejados en las siguientes tablas.

Tabla 24: Valores iniciales de los análisis químicos realizados en las diferentes sales.

VALORES INICIALES

Parámetro	Binaria	Binaria TT	Ternaria Nitrito	Ternaria Calcio	Ternaria Litio	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria
Cl ⁻ (%)	0,2868	0,2932	0,0795	0,078	0,1646	0,055	0,1468
SO ₄ ²⁻ (μg/g)	1044,6	1189	431,57	290,29	799,28	518,22	566,4
Ca (μg/g)	49,04	73	35,76	90033,08	49,84	20671,6	18797,6
Cr (μg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (μg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg (μg/g)	455,2	470,6	70,14	69,36	223,96	20,61	168,23
Humedad (%)	0,0776	0,0268	0,14737	4,83769	0,299	1,51	1,179
NO ₂ ⁻ (μg/g)	16,6	24,42	26,8	8,015	13,58	10,1	12,9

Tabla 25: Análisis químicos obtenidos en sales en contacto con acero A1 al término del ensayo

A1

Parámetro	Binaria	Binaria TT	Ternaria Nitrito	Ternaria Calcio	Ternaria Litio	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria
Cl ⁻ (%)	0,35	0,34	0,094	0,10	0,19	0,063	0,15
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1444	1768	1029	744	1396	677	1010
Ca (µg/g)	71	407	65	67915	97	18061	19400
Cr (µg/g)	<1	-	-	<1	-	-	<1
Fe (µg/g)	2,6	1,9	<1	<1	4,6	<1	<1
Mg (µg/g)	422	283	96	47	87	18	57
Humedad (%)	0,67	0,18	0,15	0,59	2,5	3,4	1,5
NO ₂ ⁻ (µg/g)	1220	274	244	305	511	654	230

Los resultados químicos obtenidos muestran unos valores más altos en los parámetros de corrosión (% humedad, cloruros y hierro) en las sales en las que sufre mayor poder corrosivo, es decir, en la sal binaria, binaria TT y sal ternaria de litio.

Junto con estos valores, se puede destacar que en las tres sales descartadas para su uso presentan mayores contenidos en SO₄²⁻ y magnesio, al formarse en menor medida productos insolubles en el material en estas sales, de donde puede deducirse que la adhesión de productos de magnesio y sulfato (dentro de los niveles obtenidos) en el material dificultan la formación de productos de corrosión, mejorándose por tanto dicho comportamiento.

Los resultados gravimétricos a lo largo del ensayo para el acero T11 en los diferentes medios de corrosión estudiados a 390°C, se muestran en la figura 253.

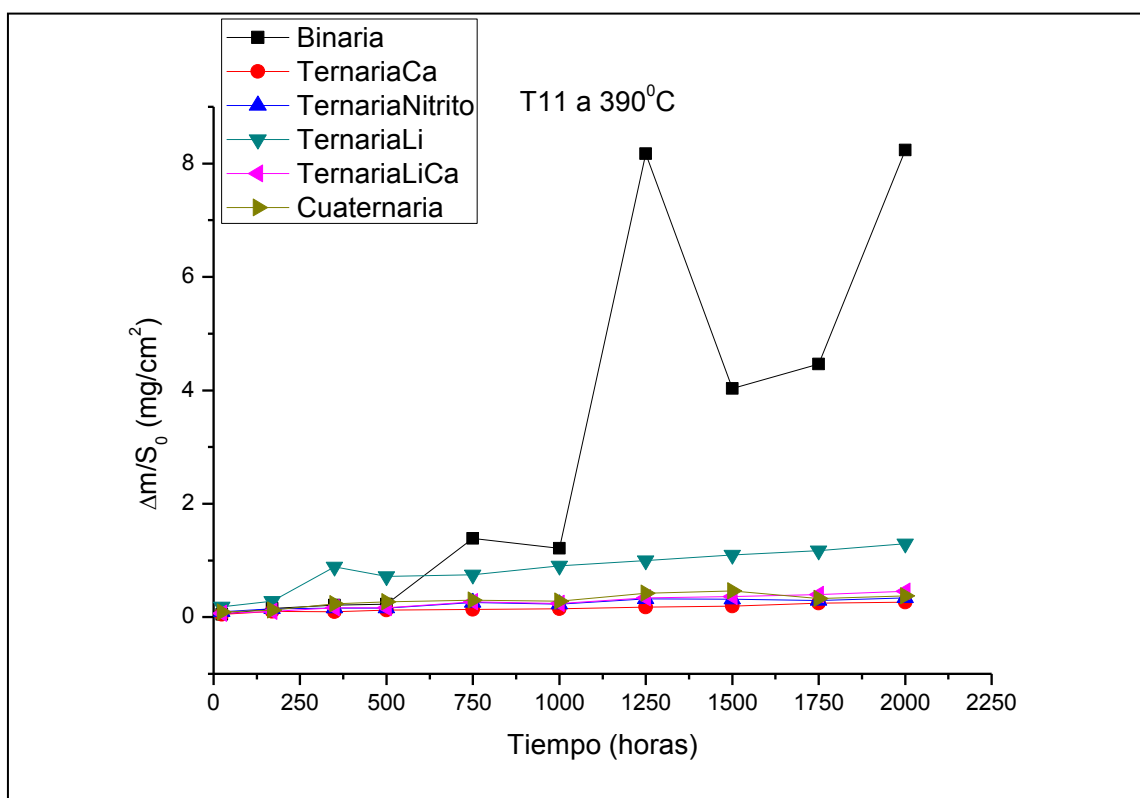


Figura 253: Resultados gravimétricos obtenidos para el acero T11 a 390°C

En los resultados obtenidos para el acero al carbono con 1,15% en cromo, se destaca el buen comportamiento frente a la acción corrosiva de los medios diseñados en la presente investigación, no validándose su uso únicamente, en la sal binaria solar, en la cual presenta una ganancia de masa en torno a 8 mg/cm² al término del ensayo. En este caso la corrosión observada en la sal ternaria de litio también es algo mayor al resto de sales, sin embargo en esta ocasión y debido al pequeño contenido en cromo en el acero, esta se sitúa en torno a 1 mg/cm², aceptándose su uso.

El tratamiento térmico realizado a la sal binaria antes del ensayo isoterma presenta unos valores inferiores de ganancia de masa para este acero (figura 254). Pese a ello el comportamiento observado no es suficiente para poder validar su uso como material constitutivo en centrales solares con este medio de almacenamiento.

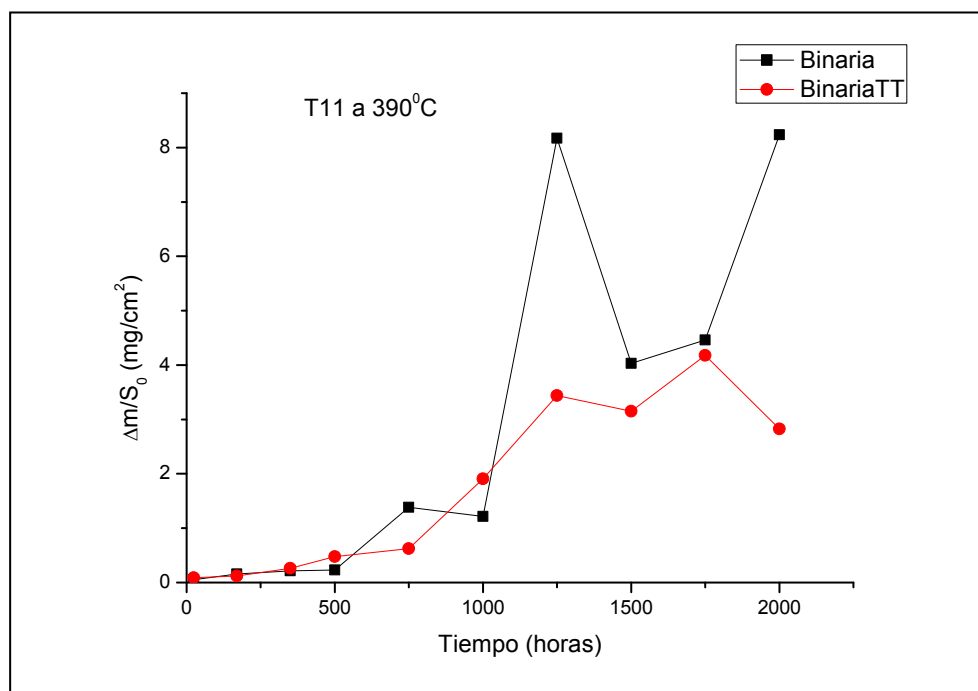


Figura 254: Comparativa gravimétrica del acero T11 en contacto con la sal binaria con/sin tratamiento térmico

En la figura 255 se observa la ampliación de los resultados gravimétricos para el resto de los medios salinos diseñados, obteniéndose ganancias de masa por debajo de los 0,45mg/cm², lo cual nos indica el buen comportamiento del acero T11 en contacto con estos medios de corrosión.

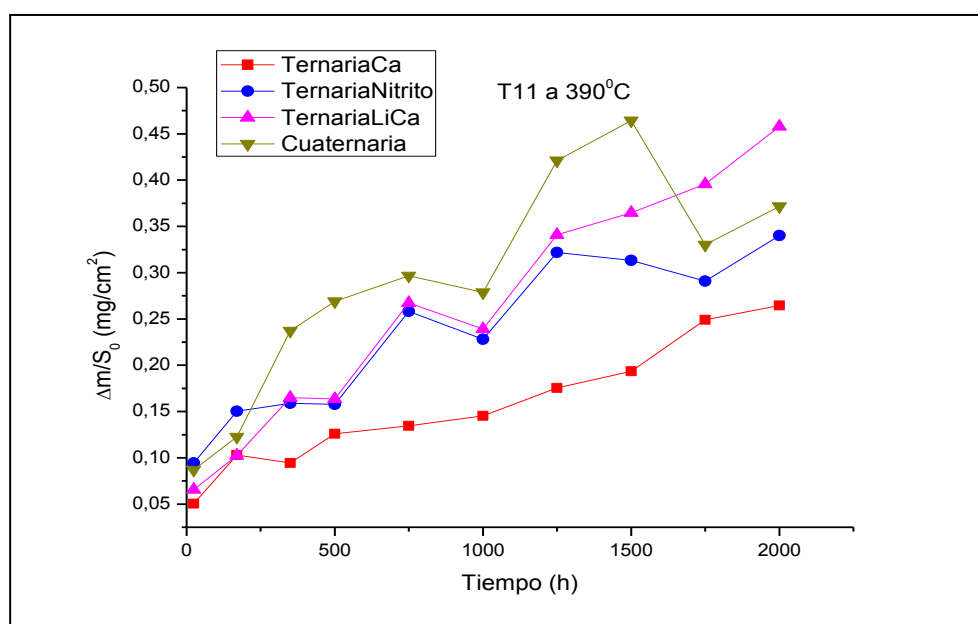


Figura 255: Ampliación resultados gravimétricos en acero T11 en las sales con mejor comportamiento

Se establece para este acero al carbono con 1,15% en cromo, el siguiente orden de corrosión gravimétrica, apareciendo en rojo los medios donde no se valida su uso y en verde en los que permiten el mismo.

Binaria > Binaria TT > Ternaria Li > ternaria Li/Ca > Cuaternaria > Ternaria nitrito > Ternaria Ca.

En los análisis químicos realizados en la sal, para el acero T11 tanto iniciales como finales, aparecen reflejados en las siguientes tablas.

Tabla 26: Valores iniciales de los análisis químicos realizados en las diferentes sales.

VALORES INICIALES

Parámetro	Binaria	Binaria TT	Ternaria Nitrito	Ternaria Calcio	Ternaria Litio	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria
Cl ⁻ (%)	0,2868	0,2932	0,0795	0,078	0,1646	0,055	0,1468
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1044,6	1189	431,57	290,29	799,28	518,22	566,4
Ca (µg/g)	49,04	73	35,76	90033,08	49,84	20671,6	18797,6
Cr (µg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (µg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg (µg/g)	455,2	470,6	70,14	69,36	223,96	20,61	168,23
Humedad (%)	0,0776	0,0268	0,14737	4,83769	0,299	1,51	1,179
NO ₂ ⁻ (µg/g)	16,6	24,42	26,8	8,015	13,58	10,1	12,9

Tabla 27: Resultados de los análisis químicos realizados en el acero T11

T11

Parámetro	Binaria	Binaria TT	Ternaria Nitrito	Ternaria Calcio	Ternaria Litio	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria
Cl ⁻ (%)	0,35	0,33	0,091	0,099	0,19	0,053	0,15
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1446	1416	915	602	959	472	930
Ca (µg/g)	45	206	48	90186	68	14997	15000
Cr (µg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,3
Fe (µg/g)	2,9	1,9	<1	<1	2,5	<1	<1
Mg (µg/g)	425	342	59	38	182	15	57
Humedad (%)	0,48	0,14	0,14	1,2	2,2	3,3	2
NO ₂ ⁻ (µg/g)	1151	239	260	578	464	264	320

Al igual que para el acero anterior los parámetros más elevados (cloruros, %humedad), los cuales influyen directamente en las propiedades corrosivas de la sal, se encuentran en la sal binaria, en la sal binaria con tratamiento térmico y en la sal ternaria de litio, comprobándose dicho comportamiento mediante la detección de hierro en la sal, procedente del acero, al término del ensayo.

El comportamiento gravimétrico del acero T22 en los medios de corrosión evaluados, se muestra en la figura 256.

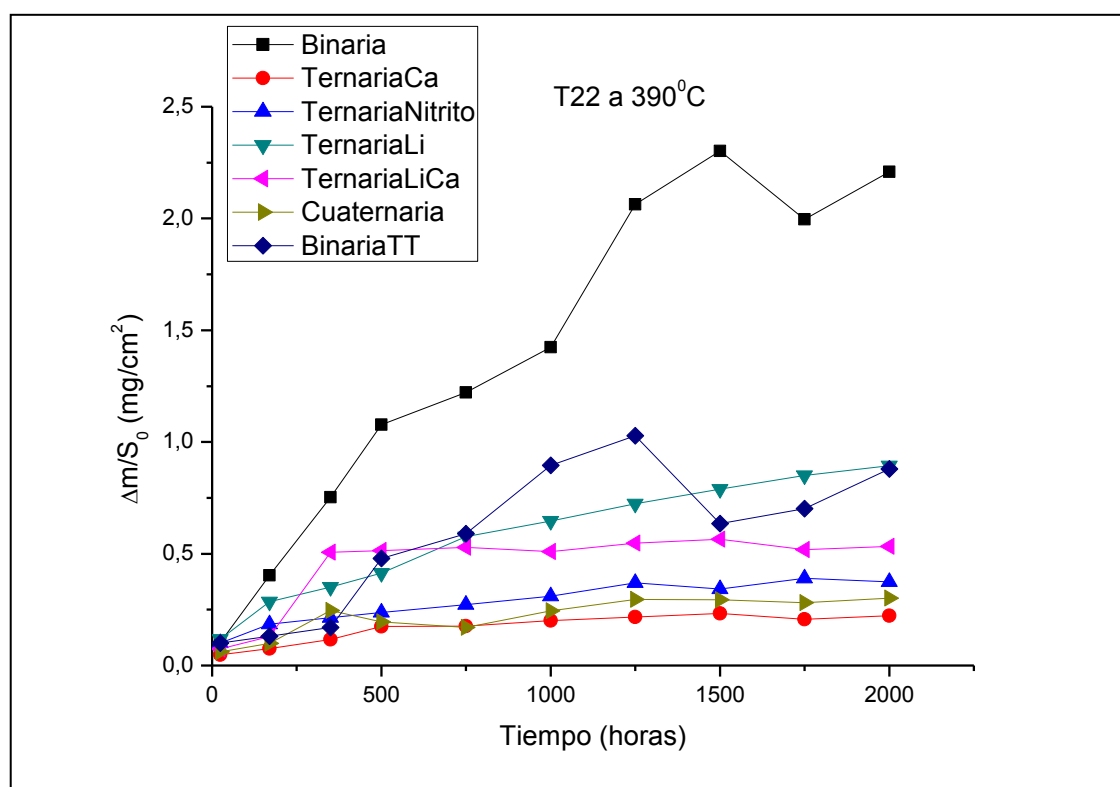


Figura 256: Resultados gravimétricos obtenidos para el acero T22 a 390°C

Este acero con un 2,25% de cromo presenta un buen comportamiento frente a la corrosión en todos los medios estudiados, situándose todos ellos por debajo de los 2 mg/cm² al término de las 2000 horas de ensayo, estableciéndose el siguiente orden de mayor a menor corrosión:

Binaria > Binaria TT > Ternaria Li > ternaria Li/Ca > Ternaria nitrito > Cuaternaria > Ternaria Ca.

Los análisis químicos realizados en la sal, en el acero T11 tanto iniciales como finales, aparecen reflejados en las siguientes tablas.

Tabla 28: Valores iniciales de los análisis químicos realizados en las diferentes sales.

VALORES INICIALES

Parámetro	Binaria	Binaria TT	Ternaria Nitrito	Ternaria Calcio	Ternaria Litio	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria
Cl ⁻ (%)	0,2868	0,2932	0,0795	0,078	0,1646	0,055	0,1468
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1044,6	1189	431,57	290,29	799,28	518,22	566,4
Ca (µg/g)	49,04	73	35,76	90033,08	49,84	20671,6	18797,6
Cr (µg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (µg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Mg (µg/g)	455,2	470,6	70,14	69,36	223,96	20,61	168,23
Humedad (%)	0,0776	0,0268	0,14737	4,83769	0,299	1,51	1,179
NO ₂ ⁻ (µg/g)	16,6	24,42	26,8	8,015	13,58	10,1	12,9

Tabla 29: Resultados de los análisis químicos realizados en el acero T22

T22

Parámetro	Binaria	Binaria TT	Ternaria Nitrito	Ternaria Calcio	Ternaria Litio	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria
Cl ⁻ (%)	0,34	0,26	0,09	0,10	0,19	0,055	0,14
SO ₄ ²⁻ (µg/g)	1800	1344	903	811	1324	712	923
Ca (µg/g)	26,3	172	53	84813	93	23766	14000
Cr (µg/g)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fe (µg/g)	<1	<1	<1	<1	1,8	<1	<1
Mg (µg/g)	169	115	64	37	304	17	14,5
Humedad (%)	0,12	0,087	0,11	0,60	2,4	4,0	2,4
NO ₂ ⁻ (µg/g)	1530	70	261	164	367	209	290

El comportamiento del acero T22 es óptimo en todos los medios salinos ensayados en la presente tesis, validándose su uso en la aplicación solar estudiada, reflejándose en los resultados de los análisis químicos, mostrados en la tabla 29, los cuales no se desvían mucho del comportamiento inicial, detectándose únicamente un pequeño contenido en hierro en la sal ternaria de litio, encontrándose dicho valor dentro del error de detección de la medida.



La tabla 30 presenta un resumen de los productos de corrosión e insolubles, detectados mediante rayos X, tanto en el acero como en la sal al término del ensayo. También se establece la velocidad de corrosión obtenida metalográficamente extrapoliándose en las 2000 horas de ensayo realizado.

Tabla 30: Resumen de los productos de corrosión obtenidos en los ensayos isotermos realizados en las diferentes sales

Mezclas Salinas	Acero	Productos de Corrosión		Productos Insolubles		Velocidad de corrosión (micras/hora)
		Muestra	Sal	Muestra	Sal	
Binaria	A1	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , MgO	Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, MgFe ₂ O ₄	CaCO ₃ , K ₂ SO ₄	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃	0,1108
	T11	Fe ₃ O ₄ , MgCr ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	CaCO ₃	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , MgCO ₃	0,029
	T22	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , (K,Na)CrO ₄ , MgO	Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, MgFe ₂ O ₄	Na ₂ CO ₃ , MgCO ₃	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃	0,0081
Binaria Trat. Térmico	A1	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , MgO, Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O	-	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , MgCO ₃ , Na ₂ SO ₄	0,023
	T11	Fe ₃ O ₄ , MgCr ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, MgFe ₂ O ₄	-	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	0,025
	T22	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , MgCr ₂ O ₄	-	-	CaCO ₃ , K ₂ CO ₃ , CaSO ₄	0,0013
Ternaria Nitrito	A1	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , MgO	Fe ₂ O ₃ , NaFeO ₂ , Na ₂ O	CaCO ₃	CaSO ₄	0,0013
	T11	Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , NaFeO ₂ , Na ₂ O	CaCO ₃	CaSO ₄	0,0035
	T22	MgFe ₂ O ₄ , MgO, K ₂ CrO ₄	Fe ₂ O ₃ , NaFeO ₂ , Na ₂ O	-	CaSO ₄	0,003



Ternaria Calcio	A1	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NaFeO_2	KFeO_2 , NaFeO_2 , Na_2O	CaCO_3 , MgCO_3	CaSO_4 , K_2SO_4 , $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$, CaCO_3	0,00075
	T11	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $(\text{Ca},\text{Mg})\text{Fe}_2\text{O}_4$	Na_2CrO_4 , Na_2O	CaCO_3 , MgCO_3	CaSO_4 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	0,00057
	T22	MgCr_2O_4 , Fe_2O_3	Na_5FeO_4	CaCO_3 , MgCO_3	CaSO_4 , CaCO_3 , $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$	0,00044
Ternaria Litio	A1	MgFe_2O_4 , K_2FeO_4 , Fe_3O_4	MgFe_2O_4 , Li_2O_2 , Na_2O , LiFeO_2	-	CaCO_3 , MgSO_4 , MgCO_3	0,0359
	T11	MgFe_2O_4 , LiFe_5O_8 , K_2FeO_4	NaFeO_2 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, KFeO_2 , Na_2O , Fe_3O_4 , Fe_2O_3	-	MgSO_4 , Na_2SO_4	0,0196
	T22	FeCr_2O_4 , MgFe_2O_4 , K_2FeO_4	Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , Na_2O	-	Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3	0,00348
Ternaria Litio/Calcio	A1	MgFe_2O_4 , Fe_3O_4	LiFeO_2 , MgFe_2O_4	CaCO_3 , CaSO_4	MgSO_4 , CaCO_3	0,0031
	T11	LiFeO_2 , Fe_3O_4 , MgO	FeCr_2O_4	CaCO_3	CaSO_4 , MgCO_3	0,00087
	T22	LiFe_5O_8 , FeCr_2O_4	MgCr_2O_4 , Fe_2O_3 , Li_2O , FeSO_4	K_2SO_4 , CaCO_3	MgSO_4 , MgCO_3	0,0031
Cuaternaria	A1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, Fe_3O_4 , MgO , Fe_2O_3	K_2O	CaCO_3	Na_2CO_3 , CaCO_3	0,00148
	T11	Fe_3O_4 , Fe_2O_3	KFeO_2 , LiFeO_2	CaCO_3	Na_2SO_4 , MgCO_3	0,00058
	T22	MgO , Fe_2O_3 , MgCr_2O_4	MgCr_2O_4	CaCO_3	Na_2CO_3 , CaCO_3 , Na_2SO_4	0,00081

El estudio de corrosión a 550°C, simulando las condiciones de trabajo de las centrales solares con receptor central, se ha llevado a cabo en aceros inoxidables ferríticos y austeníticos, aunque solo se ha podido realizar durante 2000 horas en la sal binaria, ya que el ensayo realizado para la sal cuaternaria solo ha podido extenderse durante 1000 horas, al haberse evaporado la misma.

La curva gravimétrica obtenida en el comportamiento de estas dos sales se observa en la figura 257.

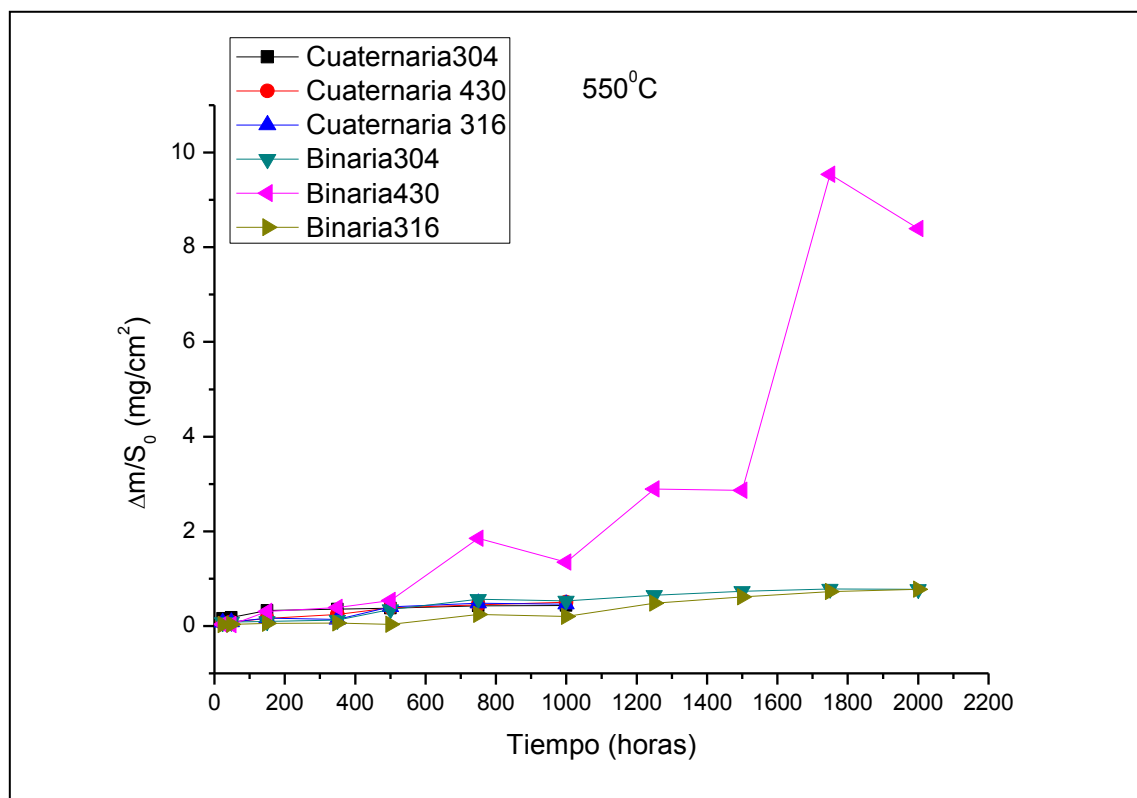


Figura 257: Resultados gravimétricos obtenidos en sal binaria y cuaternaria para los aceros 304, 430 y 316 a 550°C

Como se ha comentado en el apartado de discusión de resultados, el acero AISI 430 presenta una elevada ganancia de masa, mientras que el resto de los aceros presenta muy buen comportamiento frente a la corrosión en los medios ensayados.

La figura 258 excluye al acero ferrítico AISI 430, representando la ganancia de masa de los aceros inoxidables austeníticos ensayados en ambos medios.

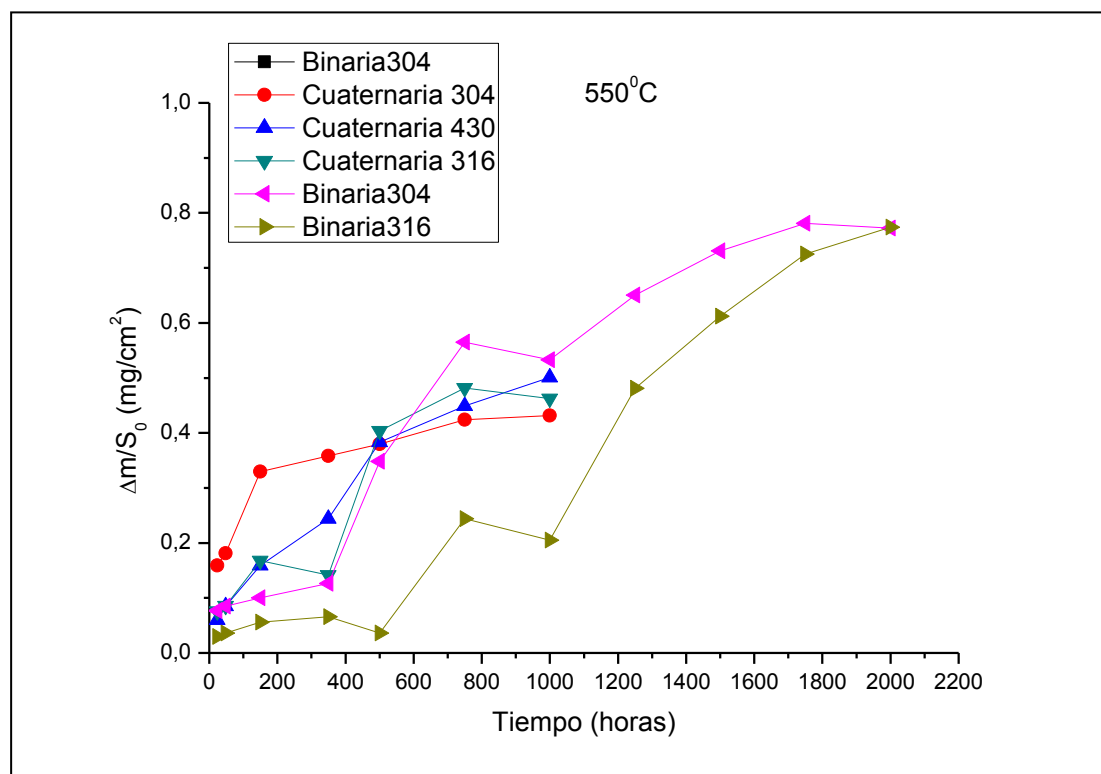


Figura 258: Ampliación de aceros con buen comportamiento a 550°C

Pese a que el ensayo isoterma en la mezcla cuaternaria no se ha extendido por encima de las 1000 horas, se observa una tendencia similar al comportamiento mostrado por estos aceros en la sal binaria solar, destacándose una mejora considerable del acero ferrítico AISI 430, al menos en las 1000 primeras horas de exposición.

Al haberse evaporado toda la sal cuaternaria en las primeras 1000 horas de exposición no se ha podido realizar un análisis químico a la sal tras el proceso de corrosión, a fin de entender un poco mejor los procesos corrosivos que ocurren en la misma.

La tabla 31 presenta un resumen de los productos de corrosión e insolubles, detectados mediante rayos X, tanto en el acero como en la sal al término del ensayo a 550°C. También se establece la velocidad de corrosión obtenida metalográficamente extrapolándose el cálculo a 1000 y 2000 horas de ensayo realizado, en función de la sal.



Tabla 31: Resumen de los productos de corrosión obtenidos en los ensayos isotermos a 550°C

Mezclas Salinas	Acero	Productos de Corrosión		Productos Insolubles		Velocidad de corrosión (micras/hora)
		Muestra	Sal	Muestra	Sal	
Binaria	304	MgFe ₂ O ₄ , FeCr ₂ O ₄	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O	Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃	0,0057
	430	Fe ₂ O ₃ , MgFe ₂ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ , MgO	Fe ₃ O ₄	-	CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ , MgCO ₃	0,1321
	316	MgCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , MgO, Na ₂ O	Fe ₃ O ₄	-	Na ₂ SO ₄ , CaSO ₄ , Na ₂ CO ₃	0,00266
	OC-4	FeCr ₂ O ₄ , MgFe ₂ O ₄ , MgCr ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	-	-	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ CO ₃ , CaCO ₃ , K ₂ SO ₄	0,00154
	T22	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , NaFeO ₂	KFeO ₂ , FeSO ₄ , Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O	-	CaCO ₃ , CaSO ₄ , MgCO ₃	-
Binaria Trat. Térmico	304	MgFe ₂ O ₄ , MgCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Na ₂ O ₂	Fe ₂ O ₃ , MgFe ₂ O ₄	-	CaCO ₃ , MgCO ₃	0,0062
	430	MgFe ₂ O ₄ , MgCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , MgFe ₂ O ₄	-	CaCO ₃	0,069
Cuaternaria	304	K ₃ CrO ₄ , Fe ₂ O ₃ , LiFeO ₂ , Fe ₃ O ₄ , Na ₂ O ₂	-	CaCO ₃	-	0,0073
	430	Fe ₃ O ₄ , NaFeO ₂ , Fe ₂ O ₃ , Ca ₂ Fe ₂ O ₅	-	MgCO ₃	-	0,00619
	316	MgFe ₂ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , (K,Na)CrO ₄ , Na ₂ O ₂	-	CaCO ₃ , MgCO ₃	-	0,0045

El acero T22 a 550°C sufre una corrosión catastrófica en contacto con la sal binaria durante las 800 horas de ensayo que se pudo realizar, al quedar el acero en muy mal estado, no pudiéndose realizar un estudio metalográfico, superficial, ni transversal en el SEM, por lo tanto no se ha calculado la velocidad de corrosión para este acero.

En la siguiente tabla se muestran todos los aceros ensayados en esta tesis y los medios de corrosión diseñados, indicándose en verde los aceros cuyo comportamiento ha sido validado para su uso en centrales solares de torre (550°C) ó de colectores parabólicos (390°C), y en rojo aquellos que presentan un comportamiento peor contra la corrosión y cuyo uso en la central ha sido desestimado.

Tabla 32: Esquema de los aceros validados para su uso en centrales solares, en función del fluido térmico usado

Acero	Binaria		Binaria TT		Ternaria Nitrito	Ternaria Ca	Ternaria Li	Ternaria Li/Ca	Cuaternaria	
	390°C	550°C	390°C	550°C	390°C	390°C	390°C	390°C	390°C	550°C
A1		-		-						-
T11		-		-						-
T22				-						-
304	-		-		-	-	-	-	-	
430	-		-		-	-	-	-	-	
316	-		-	-	-	-	-	-	-	
OC4	-		-	-	-	-	-	-	-	

En general se observa el buen comportamiento de los aceros frente a la corrosión causada por estos medios salinos diseñados en esta tesis, encontrándose más restricciones en la sal binaria solar actualmente usada, desestimándose el uso de los aceros A1 y T11 a 390°C y de T22 y AISI 430 a 550°C. La única restricción encontrada en las nuevas sales diseñadas la establece el uso del acero A1 a 390°C en las centrales solares con colectores parabólicos que usen la sal ternaria de litio (20% LiNO_3 +52% KNO_3 +28% NaNO_3).

CONCLUSIONES

8. Conclusiones:

1. Los buenos resultados obtenidos para los nuevos fluidos propuestos en funciones de almacenamiento de energía diseñados en esta tesis, estiman un futuro prometedor en las centrales solares de concentración.
2. Las adiciones de nitrato de litio y calcio a la actual sal solar, compuesta por NaNO_3 y KNO_3 , mejoran las propiedades físico-químicas de la misma, reduciéndose tanto el punto de fusión como la energía requerida en el proceso. Las mezclas diseñadas consiguen disminuir la temperatura de trabajo en la central solar de 221 a 130°C, lo cual permitiría la sustitución del actual aceite sintético usado en las centrales cilindroparabólicas, pudiendo introducirse la sal directamente en los tubos colectores para captar la radiación solar. Esta innovación también permite que el almacenamiento de energía podría realizarse a mayores temperaturas (entre 525-585°C, en función de la sal), ya que la actual limitación de 390°C es debida a la estabilidad térmica de dicho aceite.
3. Se ha determinado la mejora en la estabilidad térmica en mezclas con contenido en LiNO_3 , pudiendo aplicarse en la tecnología central de torre. Dentro de estas adiciones se destaca la mezcla de composición 20% LiNO_3 +52% KNO_3 +28% NaNO_3 , ampliando el rango de trabajo entre 130-586°C, el cual supera ampliamente el intervalo de trabajo de la sal binaria actualmente usada.
4. El resto de parámetros físicos de interés tecnológico, viscosidad, capacidad calorífica y conductividad eléctrica, presentan resultados similares a la sal 60% NaNO_3 +40% KNO_3 tomada de referencia, por lo que no resultarían problemáticos en la aplicación de estas sales.
5. Los estudios de corrosión realizados en las nuevas mezclas diseñadas, simulando las condiciones de almacenamiento en las centrales solares, mejoran la durabilidad de los materiales respecto a la sal binaria, destacándose un menor potencial corrosivo en las formulaciones de nitrato de calcio.
6. Los dos principales parámetros que influyen en el potencial corrosivo de las sales son, el porcentaje de iones cloruro en el contenido inicial de la sal, el cual marca su potencial corrosivo, y por otro lado (en menor proporción) el porcentaje de humedad en la sal, ya que favorece la reacción de reducción catódica de los nitratos presentes en la mezcla, acelerándose el proceso anódico de oxidación del hierro.



7. La formación de especies insolubles en las sales (carbonatos y sulfatos de iones alcalinos y alcalinotérreos presentes en las sales) no se establece como un parámetro de riesgo en las nuevas formulaciones propuestas, ya que , aunque se adhieren a la superficie del material, no provocan la erosión del mismo.
8. La impureza de la sal con mayor influencia en la química de los mismos es el magnesio, el cual interacciona con los productos de corrosión generando magnesioferrita $MgFe_2O_4$, detectándose su formación cuando el espesor de capa de oxidación supera las 5 micras.
9. Los aceros al carbono y de bajo contenido en cromo, ensayados a $390^{\circ}C$, como posibles aceros constitutivos de la central solar muestran un buen comportamiento en las sales ternarias y cuaternarias diseñadas, limitándose tan solo el uso de Al en la sal ternaria de litio de composición $20\%LiNO_3 + 52\%KNO_3 + 28\%NaNO_3$.
10. Los aceros inoxidable AISI 304 y OC-4 ensayados a $550^{\circ}C$ muestran un excelente comportamiento frente a la corrosión en la actual sal binaria usada como almacenamiento de energía, en especial el acero experimental OC-4, ya que además de generar una especie protectora de cromo, forma una capa de alúmina Al_2O_3 , proponiéndose por tanto para reemplazar al acero AISI 316 actualmente usado.
11. En base al completo estudio realizado en esta tesis y buscando un único fluido a proponer en esta tecnología, se ha buscado un efecto sinérgico en la adición conjunta de nitrato de litio y calcio, formulándose la mezcla cuaternaria de composición $10\% LiNO_3 + 10\%Ca(NO_3)_2 + 20\%NaNO_3 + 60\%KNO_3$. Esta mezcla presenta las propiedades globales más adecuadas de todos los fluidos evaluados, con un rango de trabajo de $130-553^{\circ}C$, un óptimo comportamiento frente a la corrosión y una capacidad calorífica de $1,51 J/g^{\circ}C$, superior a la obtenida en la sal binaria actualmente usada.



9. Summary:

Introduction

In recent years the study of renewable energies and its practical application has suffered an ample increase. Among them, solar energy has been one of the most evolved field, particularly in terms of energy storage systems, which improve the performance of these plants to work under unfavourable weather conditions or night periods. There are two main types of concentrating solar power plants that use storage systems, the difference between them lies in the way they concentrate solar radiation, which can be done using either parabolic trough or a central receiver tower.

- Solar Tower Plant:

This type of solar plants use direct energy storage, so the heat transport fluid and the heat transfer fluid are the same molten salts. The liquid salt at 290°C is pumped from a 'cold' storage tank through the receiver where is heated by solar energy, until it reaches 565°C, being then transferred to a 'hot' tank for its storage. When power is needed from the plant the hot salt is pumped to a steam generating system that produces superheated steam for a conventional cycle turbine/generator. Then it returns to the cold tank where it is stored and eventually reheated in the receiver to avoid freezing.

- Parabolic trough solar power plants:

These plants show an indirect energy storage method which consists, like the direct system, of two tanks where the energy is stored not directly by the Heat Transfer Fluid (HTF), but by a second heat fluid (generally oil). The HTF is heated up to 390°C and then it circulates through the collectors and returns to a series of heat exchangers in the power block.

An important component of Thermal Energy Storage (TES) systems is the choice of heat transfer fluids used into the solar plant. Different kind of mixtures of alkali nitrates have been used as energy storage fluid in solar power plants during the last years. The best industrial mixture is composed by 60% NaNO_3 / 40% KNO_3 . This mixture melts at 223°C, it is thermally stable at about 600°C, and offers a favourable combination of properties like high density, low vapour pressure, moderate specific heat, low chemical reactivity and low cost.



Maintaining the molten salt at temperatures above its freezing point (220°C) within the whole network system is the major challenge for these compounds, since it is mandatory to ensure that the salt does not freeze in the solar field during the night, or into the piping in lower temperature zones.

For this reason multiple new formulations are being developed in the field of solar applications in order to avoid the nuisance of oil to salt heat transfers, being able to use the same fluid both, in collectors and in storage tanks.

The key properties for this application are low solidification point, stability at high temperature, stability in contact with air, low viscosity, low cost, non-corrosive in contact with typical container materials, low vapour pressure and high heat capacity. Moreover, the transport properties of molten materials such as thermal conductivity and electrical conductance at high temperature are crucial for the efficient design of industrial equipment and chemical processes.

Objectives

The main objective of this PhD research is the development of new energy storage materials, with lower melting point and higher thermal stability. These new mixtures would allow the HTF to be used in applications in which the expensive parasitic energy costs, derived from the necessary freeze protection policy, can be significantly reduced.

This research deepens in the study of the molten nitrates properties used in Concentrated Solar Power (CSP) technology, as well as the corrosion response of the materials in contact with these salts.

Results:

This research have tested the effectiveness of additives to the binary salt (60%NaNO₃ + 40%KNO₃) using different alkali and alkaline-earth nitrates/nitrites, highlighting the behaviour of LiNO₃ and Ca(NO₃)₂ mixtures.



The salts were characterized via thermal analysis, both standard and Modulated Scanning Calorimetry (DSC and MDSC) and ThermoGravimetric Analysis (TGA) to obtain their melting points, phase transitions and heats of fusion.

Additionally, heat capacity and thermal stability were determined according to different temperatures for energy storage.

Furthermore, it has also been conducted a full physicochemical study of the new molten salts with low melting point through rheological analysis and Electrical Impedance Spectroscopy (EIS). The study aimed to establish values of viscosity and electric conductivity at different temperatures.

Those compounds were then analyzed during 2000 hours to establish their isothermal corrosion performance in contact with several commercial steels, under both, solar storage conditions for parabolic collector (390°C) and central tower technology (550°C). The selected steels included the carbon steel A1 and the low Cr steels T11 and T22 for parabolic trough collector and the ferritic and austenitic steels AISI 340, 316 and 430, for the simulated high storage temperature (550°C). In the latter, the experimental steel OC-4, developed by ORNL Laboratories (USA) as part of the AFA (alumina forming austenitic stainless steel) compounds, which showed better anti-corrosion capabilities compared to chromia coatings on stainless steels, has been investigated.

Conclusions

These new formulations are stable enough at high temperature to increase the upper working temperature limits of the HTF in solar field operating environments compared to that of the synthetic oils currently used as HTF, improving the current solar technology.

It has been found that the addition of LiNO_3 increases the thermal stability of the tested salts whereas the addition of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ reduces their melting points and improves their resistance against corrosion.



Based on the comprehensive study in this thesis and looking for the best mixture proposed for this technology, we have found a synergistic effect on the joint addition of lithium and calcium nitrate, leading to the optimal quaternary mixture of composition 10% LiNO_3 + 10% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + 20% NaNO_3 + 60% KNO_3 . This mixture presents the most appropriate global properties of all molten salts developed, with a working range of 130-553°C, excellent corrosion behaviour and a heat capacity of 1.51 J/g°C, higher than obtained for the binary salt currently used in solar technology.

BIBLIOGRAFÍA

10. Bibliografía:

1. Barlev, D., R. Vidu, and P. Stroeve, *Innovation in concentrated solar power*. Solar Energy Materials and Solar Cells. **95**(10): p. 2703-2725.
2. Skumanich, A., *CSP: Developments in heat transfer and storage materials*. Renewable Energy Focus. **11**(5): p. 40-43.
3. Kongtragool, B. and S. Wongwises, *A review of solar-powered Stirling engines and low temperature differential Stirling engines*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2003. **7**(2): p. 131-154.
4. Taggart, S., *CSP: dish projects inch forward*. Renewable Energy Focus, 2008. **9**(4): p. 52-54.
5. Wu, S.-Y., et al., *A parabolic dish/AMTEC solar thermal power system and its performance evaluation*. Applied Energy. **87**(2): p. 452-462.
6. Douglas R. Adkins, C.E.A., Robert W. Bradshaw, Steven H. Goods, and a.T.A.M. James B. Moreno, *Mass Transport, Corrosion, Plugging, and Their Reduction in Solar Dish Stirling Heat Pipe Receivers*. Sandia National Laboratories, 1996.
7. Ping, W., et al., *Composition dependence of the solid state transitions in NaNO₃/KNO₃ mixtures*. Thermochimica Acta, 2009. **486**(2): p. 27-31.
8. Wu, S.-Y., et al., *Convection heat loss from cavity receiver in parabolic dish solar thermal power system: A review*. Solar Energy. **84**(8): p. 1342-1355.
9. <http://www.psa.es/webesp/index.php>.
10. Grena, R. and P. Tarquini, *Solar linear Fresnel collector using molten nitrates as heat transfer fluid*. Energy. **36**(2): p. 1048-1056.
11. Hasuike, H., et al., *Study on design of molten salt solar receivers for beam-down solar concentrator*. Solar Energy, 2006. **80**(10): p. 1255-1262.
12. Segal, A. and M. Epstein, *The optics of the solar tower reflector*. Solar Energy, 2001. **69**, Supplement 6(0): p. 229-241.
13. Segal, A. and M. Epstein, *Optimized working temperatures of a solar central receiver*. Solar Energy, 2003. **75**(6): p. 503-510.
14. Jesús M. Lata, M.R., Mónica Álvarez de Lara, *High flux central receivers of molten salts for the new generation of commercial standalone solar power plants*. SOLARPACES Conference, 2006.
15. Segal, A. and M. Epstein, *Comparative performances of 'tower-top' and 'tower-reflector' central solar receivers*. Solar Energy, 1999. **65**(4): p. 207-226.
16. Codd, D.S., et al., *A low cost high flux solar simulator*. Solar Energy. **84**(12): p. 2202-2212.
17. Vila, A.L., *Volumetric receivers in Solar Thermal Power Plants with Central Receiver System technology: A review*. Solar Energy. **85**(5): p. 891-910.
18. *SENER and Torresol Energy win U.S. CSP Today awards*. Renewable Energy Focus. **12**(4): p. 12.
19. Kolb, G.J., *Economic evaluation of solar-only and hybrid power towers using molten-salt technology*. Solar Energy, 1998. **62**(1): p. 51-61.
20. Goods, S.H. and R.W. Bradshaw, *Constant extension rate testing of IN625LCF in molten nitrate salt*. Corrosion Science, 1999. **41**(6): p. 1119-1137.
21. Goods, S.H., *The Effect of a Molten Nitrate Salt Environment on the Mechanical Properties of INCOLOY Alloy 800*. J. Materials for energy systems, 1983. **5**(1).
22. Goods, S.H., *Crack tip oxidation of a superalloy in molten nitrate salt*. Scripta Metallurgica, 1983. **17**(4): p. 533-536.

23. Lu, J., J. Ding, and J. Yang, *Solidification and melting behaviors and characteristics of molten salt in cold filling pipe*. International Journal of Heat and Mass Transfer. **53**(10): p. 1628-1635.
24. Grena, R., et al., *Gamma-ray emission gauge for solar salt level in a tank*. Solar Energy, 2009. **83**(5): p. 599-604.
25. Grena, R., et al., *Detection of frozen salt in pipes using gamma-ray spectrometry of potassium self-activity*. Solar Energy. **84**(1): p. 51-58.
26. Vargas, J.V.C., et al., *Modeling, simulation and optimization of a solar collector driven water heating and absorption cooling plant*. Solar Energy, 2009. **83**(8): p. 1232-1244.
27. Téllez, J.I., *Central receiver system solar power plant using molten salt as heat transfer fluid*. Solar Energy Engineering, 2008. **130**.
28. <http://www.torresolenergy.com/TORRESOL/planta-gemasolar/es>.
29. Taggart, S., *Parabolic troughs: CSP's quiet achiever*. Renewable Energy Focus, 2008. **9**(2): p. 46-50.
30. Fernández-García, A., et al., *Parabolic-trough solar collectors and their applications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **14**(7): p. 1695-1721.
31. Rolim, M.M., N. Fraidenraich, and C. Tiba, *Analytic modeling of a solar power plant with parabolic linear collectors*. Solar Energy, 2009. **83**(1): p. 126-133.
32. Herrmann, U., B. Kelly, and H. Price, *Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants*. Energy, 2004. **29**(5-6): p. 883-893.
33. Piemonte, V., et al., *Life Cycle Assessment of a high temperature molten salt concentrated solar power plant*. Solar Energy. **85**(5): p. 1101-1108.
34. Laing, D., et al., *Solid media thermal storage for parabolic trough power plants*. Solar Energy, 2006. **80**(10): p. 1283-1289.
35. Rovira, A., et al., *Energy management in solar thermal power plants with double thermal storage system and subdivided solar field*. Applied Energy. **88**(11): p. 4055-4066.
36. Medrano, M., et al., *State of the art on high-temperature thermal energy storage for power generation. Part 2--Case studies*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **14**(1): p. 56-72.
37. Ferri, R., A. Cammi, and D. Mazzei, *Molten salt mixture properties in RELAP5 code for thermodynamic solar applications*. International Journal of Thermal Sciences, 2008. **47**(12): p. 1676-1687.
38. Montes, M.J., et al., *Solar multiple optimization for a solar-only thermal power plant, using oil as heat transfer fluid in the parabolic trough collectors*. Solar Energy, 2009. **83**(12): p. 2165-2176.
39. Yang, Z. and S.V. Garimella, *Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline*. Solar Energy. **84**(6): p. 974-985.
40. Yang, M., et al., *Heat transfer enhancement and performance of the molten salt receiver of a solar power tower*. Applied Energy. **87**(9): p. 2808-2811.
41. Rojas, M.E., M.C. de Andrés, and L. González, *Designing capillary systems to enhance heat transfer in LS3 parabolic trough collectors for direct steam generation (DSG)*. Solar Energy, 2008. **82**(1): p. 53-60.
42. Kearney, D., et al., *Engineering aspects of a molten salt heat transfer fluid in a trough solar field*. Energy, 2004. **29**(6): p. 861-870.
43. F. Donatini, C.Z., A. Maccari, M. Vignolini, *High efficiency integration of thermodynamic solar plant with natural gas combined cycle*. ENEA, 2007.
44. www.archimedesolar.it.

45. Kiera, M., W. Meinecke, and H. Klaiss, *Energetic comparison of solar thermal power plants*. Solar Energy Materials, 1991. **24**(1&4): p. 121-135.
46. Greenpeace, S., ESTELA, *Energía Solar Térmica de Concentración: Perspectiva mundial* 2009.
47. Álvarez, M.R., *Energía solar termoeléctrica*. Plataforma Solar de Almería-CIEMAT.
48. Gil, A., et al., *State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part I--Concepts, materials and modellization*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **14**(1): p. 31-55.
49. Kenisarin, M. and K. Mahkamov, *Solar energy storage using phase change materials*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(9): p. 1913-1965.
50. Adinberg, R., D. Zvegilsky, and M. Epstein, *Heat transfer efficient thermal energy storage for steam generation*. Energy Conversion and Management. **51**(1): p. 9-15.
51. Jegadheeswaran, S. and S.D. Pohekar, *Performance enhancement in latent heat thermal storage system: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(9): p. 2225-2244.
52. Zalba, B.n., et al., *Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications*. Applied Thermal Engineering, 2003. **23**(3): p. 251-283.
53. Acem, Z., J.r.m. Lopez, and E. Palomo Del Barrio, *KNO₃/NaNO₃ " Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I. " Elaboration methods and thermal properties*. Applied Thermal Engineering. **30**(13): p. 1580-1585.
54. Lopez, J., Z. Acem, and E. Palomo Del Barrio, *KNO₃/NaNO₃ - Graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part II. - Phase transition properties*. Applied Thermal Engineering. **30**(13): p. 1586-1593.
55. Morisson, V., et al., *Thermal energy storage systems for electricity production using solar energy direct steam generation technology*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008. **47**(3): p. 499-507.
56. Kamimoto, M., et al., *Investigation of nitrate salts for solar latent heat storage*. Solar Energy, 1980. **24**(6): p. 581-587.
57. Kenisarin, M.M., *High-temperature phase change materials for thermal energy storage*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. **14**(3): p. 955-970.
58. Shabgard, H., et al., *Heat transfer and exergy analysis of cascaded latent heat storage with gravity-assisted heat pipes for concentrating solar power applications*. Solar Energy. **86**(3): p. 816-830.
59. Michels, H. and R. Pitz-Paal, *Cascaded latent heat storage for parabolic trough solar power plants*. Solar Energy, 2007. **81**(6): p. 829-837.
60. Kato, Y., et al., *Study on medium-temperature chemical heat storage using mixed hydroxides*. International Journal of Refrigeration, 2009. **32**(4): p. 661-666.
61. Materials, H.R., ASM Handbook.
62. Bradford, S.A., *Corrosion*. ASM Handbook, 1987. **13**: p. 120-123.
63. N.B. Pilling, R.E.B., *Oxidation of metals at high temperatures*. Inst. Met., 1923. **29**: p. 529-582.
64. N.Birks, G.H.M., *Introduction to high temperature oxidation of metals*. Edward Arnold, 1983.

65. C.S. Giggins, F.S.P., *Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures*. Oxidation of metals, 1980. **14**: p. 363-413.
66. Uhlig, H.H., *Initial oxidation rate of metals and the logarithmic equation*. Acta metallography, 1956. **4**: p. 541-554.
67. Haycock, E.W., *Transitions from parabolic to linear kinetics in scaling of metals*. Electrochemical society, 1959. **106**: p. 771-775.
68. N.Cabrera, N.F.M., *Theory of oxidation of metals*. Prog. Phys, 1948-1949. **12**.
69. C.Wagner, *Contributions to the theory of the Tarnishing process*. Physical and chemical, 1933: p. 25-41.
70. N.Birks, G.H.M., F.S. Pettit, *Superalloys, supercomposites and superceramics*. High temperature corrosion, 1989: p. 439-489.
71. Bradford, S.A., *Formation and composition of internal oxides in dilute iron alloys*. Trans AIME, 1964. **230**: p. 1400-1405.
72. Luddey Marulanda, J.T., Jose Luis Cañas, *Protección contra la corrosión en sales fundidas de un acero hot rolled, en el rango de temperaturas de 400 °C-600 °C, recubierto por rociado térmico con acero inoxidable 312*. Dyna, 2009. **76**: p. 229-235.
73. Rapp, R.A., *Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?* Corrosion Science, 2002. **44**(2): p. 209-221.
74. Agüero, A., *Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas*. Revista de metalurgia, 2007. **43** (5): p. 384-398.
75. G.J.Hills; K.E.Johnson, *Proceedings of the 2nd international congress on polarography*. Pergamon Press, 1961.
76. H.S. Swofford, H.A.L., Journal of electrochemical Society, 1963. **110**.
77. H.S.Swofford, P.G.M., *An Electrochemical Study of Nitrite and Oxide in Sodium Nitrate-Potassium Nitrate Eutectic Melts*. Analytical chemistry, 1965. **37**: p. 970-974.
78. Bombi, G.G. and M. Fiorani, *Titration of acidic cations in molten nitrates with electrolytically generated oxide ions*. Talanta, 1965. **12**(11): p. 1053-1054.
79. G.A. Mazzochin, G.G.B., G.A. Sacchetto, electroanalytical chemistry, 1969. **21**: p. 345.
80. G.J.Hills, P.D.P., Journal of Polarography Society, 1967. **13**.
81. A.M.Shams El Din, A.A.E.H., Electroanalytical Chemistry, 1968. **17**: p. 238.
82. Shams El Din, A.M. and A.A. El Hosary, *Potentiometric acid-base titrations in molten salts* "IV. Basic character of some oxide-ion donors in molten KNO₃: their reaction with NaPO₃ and K₂Cr₂O₇. Electrochimica Acta, 1968. **13**(2): p. 135-148.
83. Francini, M. and S. Martini, *Oscillographic polarography in molten nitrates* "III. The behaviour of oxygen and its ions. Electrochimica Acta, 1968. **13**(4): p. 851-861.
84. H.E. Barlett, K.E.J., Electrochemistry society, 1967. **114**: p. 64.
85. Hara, M., H. Kanno, and Y. Shinata, *The corrosion of nickel under cathodic polarization in molten NaNO₃*. Corrosion Science, 1992. **33**(10): p. 1569-1580.
86. De Jong, J.M. and G.H.J. Broers, *Electrochemistry of the oxygen electrode in the KNO₃-K₂O system, a comparative study*. Electrochimica Acta, 1977. **22**(5): p. 565-571.
87. Singh, I.B., S. Sultan, and K. Balakrishnan, *Cyclic voltammetric behaviour of platinum in dried and wet nitrates melt*. Electrochimica Acta, 1993. **38**(17): p. 2611-2615.

88. El Hosary, A.A. and A.M. Shams El Din, *A chronopotentiometric study of the stability of oxide ion in molten nitrates*. *Electrochimica Acta*, 1971. **16**(1): p. 143-149.
89. Zambonin, P.G., *Oxides/oxygen systems in molten alkali nitrates: Remarks and hypotheses concerning recent literature findings*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1973. **45**(3): p. 451-458.
90. El Hosary, A.A. and A.M. Shams el Din, *On the nature of the oxide ion in nitrate melts*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1972. **35**(1): p. 35-40.
91. M.H.Miles, A.N.F., *Cyclic Voltammetric studies of nitrato complexes of various metal ions in molten $\text{LiNO}_3 + \text{KNO}_3$ at 180°C* . *Electroanalytical chemistry*, 1987. **221**: p. 115-128.
92. Miles, M.H., *Cathodic reactions involving lead, cadmium and silver ions in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ melts at 250°C* . *Electrochimica Acta*, 1987. **32**(2): p. 247-254.
93. Singh, I.B., *The influence of moisture on the oxidation rate of iron in NaNO_3 and KNO_3 melts*. *Corrosion Science*, 1995. **37**(12): p. 1981-1989.
94. Kramer, C.M., Z.A. Munir, and J.V. Volponi, *Screening tests of sodium nitrate decomposition*. *Solar Energy Materials*, 1981. **6**(1): p. 85-95.
95. Kramer, C.M., Z.A. Munir, and J.V. Volponi, *Screening tests of sodium nitrate and potassium nitrate decomposition*. *Solar Energy*, 1982. **29**(5): p. 437-439.
96. De Jong, J.M. and G.H.J. Broers, *A reversible oxygen electrode in an equimolar $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ melt saturated with sodium peroxide* II. *A voltammetric study*. *Electrochimica Acta*, 1976. **21**(11): p. 893-900.
97. Singh, I.B., S. Sultan, and K. Balakrishnan, *Cathodic process on iron in NaNO_3 and KNO_3 melts*. *Electrochimica Acta*, 1995. **40**(11): p. 1755-1759.
98. Singh, I.B., G. Venkatachari, and K. Balakrishnan, *Electrochemical studies on the oxidation behaviour of iron in $\text{NaNO}_3\text{-NaNO}_2$ melt*. *Corrosion Science*, 1994. **36**(10): p. 1777-1787.
99. Zambonin, P.G., V.L. Cardetta, and G. Signorile, *Solubility and detection of water in the $(\text{Na},\text{K})\text{NO}_3$ eutectic melt*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1970. **28**(2): p. 237-243.
100. Desimoni, E., F. Palmisano, and P.G. Zambonin, *Catalytic currents in fused salts: Discharge mechanism of nitrite in molten alkali nitrates*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1977. **84**(2): p. 315-322.
101. Palmisano, F., et al., *Catalytic currents in fused salts: Discharge mechanism of nitrite in molten alkali nitrates(II)*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1978. **89**(2): p. 311-320.
102. Zambonin, P.G., *On the presence of NO_2^+ in molten nitrates*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1971. **32**(1): p. A1-A4.
103. Morelli, B., L. Sabbatini, and P.G. Zambonin, *Oxygen electrodes in fused salts: Investigation and mechanistic remarks on the system $(\text{Ni})\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ in the $(\text{Na}, \text{K})\text{NO}_3$ eutectic melt*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1979. **96**(1): p. 7-17.
104. Zambonin, P.G., et al., *Concerning the electroactivity of hydrogen in nitrate melts: A critical discussion in the light of recent hypotheses and suggestions*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984. **161**(1): p. 31-38.
105. M.Peleg, *Journal of Phys. Chem.*, 1967. **71**: p. 868.

106. J.Bates, *Control of heat transfer salts*. Haudry Process Corporation, 1940. **US2375758**.
107. Bates, J., *Treatment of alkali metals salts*. Haudry Process Corporation, 1944. **US2375761**.
108. F.Fahnestock, *Treatment of heat transfer salts*. US2375760, 1942.
109. Corporation, H., *Improvement relating to the use of molten salts in heat exchange circulating system*. US545590, 1941.
110. Kalichevsky, V., *Treatment of heat transfer salts II*. US2375759, 1940.
111. G.Picard, *Process for stabilizing a mixture of molten alkali metal nitrates and alkali metal nitrites usable particularly as a heat transfer fluid and stabilized mixture thus obtain*. US4559993, 1985.
112. T.Bauer, R.T., *Thermal storage device and use of multicomponent system*. US2010/0258760, 2010.
113. Mekjean, M., *Heat storage*. US3596034, 1969.
114. Walter, R.J., *Salt corrosion inhibitors*. US4534794, 1985.
115. Rickly, J.D., *Purification of alkali metal nitrates*. US4574075, 1986.
116. Mar, R.W. and J.C. Swearengen, *Materials issues in solar thermal energy systems*. Solar Energy Materials, 1981. **5**(1): p. 37-53.
117. Greis, O., K.M. Bahamdan, and B.M. Uwais, *The phase diagram of the system $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$ studied by differential scanning calorimetry*. Thermochemica Acta, 1985. **86**(0): p. 343-350.
118. Jenkins, H.D.B. and T.C. Waddington, *Enthalpy of formation, $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ and solvation, $\Delta_{\text{solv}} H^\circ(\text{g})$ of the gaseous nitrate ion Charge distribution in the NO_3^- ion and lattice energies of LiNO_3 , NaNO_3 and KNO_3* . Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1972. **34**(8): p. 2465-2473.
119. Siegel, L.A., *Molecular Rotation in Sodium Cyanide and Sodium Nitrate*. The Journal of chemical physics, 1949. **17**(11): p. 1146-1150.
120. Dancy, E.A., *Molar enthalpy of the solid-solid transition in NaNO_3* . Thermochemica Acta, 1982. **59**(2): p. 251-252.
121. Yoshida, S., Y. Tsujimi, and T. Yagi, *Brillouin scattering of the order-disorder type phase transition in NaNO_3* . Physica B: Condensed Matter, 1996. **220**(0): p. 596-598.
122. Klement Jr, W., *Variation of T_{tr} transition temperature in NaNO_3 -base binary alloys with AgNO_3 , KNO_3 and NaNO_2* . Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1974. **36**(8): p. 1916-1918.
123. Klement Jr, W., A. Balboa, and P. Ruiz, *Determination of T_{tr} transition temperatures in AgNO_3 -Base NaNO_3 alloys*. Journal of Solid State Chemistry, 1974. **11**(3): p. 171-176.
124. J.K. Nimmo, B.W.L., *The cristal structure of γ - and β - KNO_3 and the α - γ - β phase transformation*. Acta crystallographica 1976.
125. I. V. Morozov, V.N.S., *Modes of coordination and stereochemistry of the NO_3^- anions in inorganic nitrates*. Russian Chemical Bulletin, 2008. **57**(3): p. 39—450.
126. W.Michel, *Heat transfer fluid of potassium nitrate lithium nitrate and 0 to 38% calcium nitrate*. US5244592, 1993.
127. Kniep, R., *Salt mixtures for storing thermal energy in the form of heat of phase transformation*. US5591374, 1997.
128. R.Kniep, *Salt mixtures for storing thermal energy in the form of that of phase transformation*. US5728316, 1998.

129. Lotz, N., *Salt mixtures for storing thermal energy in the form of heat of phase transformation*. US6627106, 2003.
130. Novak, S., *Alkaline earth or alkali metal salts for antifreeze, deicing, and freeze control*. US2004/0164270A1, 2004.
131. R.Glaush, *Heat-Storage medium II*. US2005/0167633A1, 2005.
132. Gladen, H., *Multinary salt system for storing and transferring thermal energy*. US2010/0038581A1, 2010.
133. Gladen, H., *Multinary salt system for storing and transferring thermal energy*. WO2008/071205A1, 2008.
134. Bradshaw, R.W. and D.E. Meeker, *High-temperature stability of ternary nitrate molten salts for solar thermal energy systems*. Solar Energy Materials, 1990. **21**(1): p. 51-60.
135. Bergman, A.G., Rassonskaya, I.S., Shmidt, N.E., *unknown title (Russian)*. zvest. Sektora Fiz.Khim Anal., Akad. Nauk S.S.S.R., 1955. **16**(156).
136. R.W. Bradshaw, N.S., *Molten nitrate salt development for thermal energy storage in parabolic trough solar power system*. Energy Sustainability, 2008.
137. Cordaro, J., *Low-melting point heat transfer fluid*. US7828990B1, 2010.
138. J.G. Cordaro, N.C.R., R.W. Bradshaw, *Multicomponent molten salt mixtures based on nitrate/nitrite anions*. Solar Energy Engineering, 2011. **133**.
139. E.M. Levin, C.R.R., *Phase diagram for ceramist*. American ceramic society, 1964. **1**.
140. Wang, T., D. Mantha, and R.G. Reddy, *Thermal stability of the eutectic composition in $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$ ternary system used for thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells. **100**(0): p. 162-168.
141. Justin W. Raade, D.P., *Development of molten salt heat transfer fluid with low melting point and high thermal stability*. SOLARPACES Conference, 2010.
142. Justin W. Raade, D.P., John Vaughn, *Low melting point molten salt heat transfer fluid with reduced cost*. SOLARPACES Conference, 2011.
143. De Andrés-Santos A.I., V.-M.A., Hernández-Velasco E., Martín-Gil J., Martín-Gil F.J., *Thermal behaviour of aqueous solutions of sodium hyaluronate from different commercial sources*. Thermochim. Acta, 1994. **242**: p. 153-160.
144. Ramos-Sánchez M.C., B.-A.M.T., De Andrés-Santos M.I., Martín-Gil J., Martín-Gil F.J., *"Thermal analysis of aqueous solutions of heparins*. Thermochim. Acta, 1995.
145. Ramos-Sánchez M.C., M.-G.J., Barrio-Arredondo M.T., *Water of hydration and crosslinking in live and dead cells*. Thermochim. Acta, 1999.
146. Rey F.J., C.O., Martín-Gil F.J *Characterization of fatty acid methyl esters by thermal analysis*. J. Therm. Anal. Cal., 1993. **40**: p. 463-473.
147. Pungor, E., *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. 1995.
148. K. S. Alexander, A.T.R., P.J. Haines, *Thermoanalytical Instrumentation and Applications*. Analytical Instrumentation Handbook, 2005.
149. Dean, J.A., *The Analytical Chemistry Handbook*. 1995.
150. Skoog, D.A., *Analisis Instrumenal*. Mc. Graw Hill, 2001.
151. Skoog, D.A., F. James Holler, Timothy Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*. 1998.
152. J.P., H.-O., *Differential Scanning Calorimetry: Polymers Characterization*. 2004.
153. T. Hatekeyama, J.W., *Conformation of TA Apparatus*. Handbook of Thermal Analysis.

154. Mao, M. and Z. Altounian, *Comparison of crystallization kinetics studied by DSC and TGA*. *Thermochimica Acta*, 1991. **192**(0): p. 85-89.
155. Lin, C.-P., et al., *Comparisons of TGA and DSC approaches to evaluate nitrocellulose thermal degradation energy and stabilizer efficiencies*. *Process Safety and Environmental Protection*. **88**(6): p. 413-419.
156. Cervantes-Uc, J.M., et al., *TGA/FTIR study on thermal degradation of polymethacrylates containing carboxylic groups*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(12): p. 3312-3321.
157. Xie, W.-c., et al., *Thermal decomposition study of menthyl-glycoside by TGA/SDTA, DSC and simultaneous Py-GC-MS analysis*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007. **78**(1): p. 180-184.
158. Berbenni, V. and A. Marini, *Thermoanalytical (TGA-DSC) and high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) study of the thermal decomposition processes in Li₂CO₃-MnO mixtures*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2002. **64**(1): p. 43-58.
159. Berbenni, V. and A. Marini, *Oxidation behaviour of mechanically activated Mn₃O₄ by TGA/DSC/XRPD*. *Materials Research Bulletin*, 2003. **38**(14): p. 1859-1866.
160. Torrecilla, J.S., et al., *Chaotic parameters and their role in quantifying noise in the output signals from UV, TGA and DSC apparatus*. *Talanta*, 2009. **79**(3): p. 665-668.
161. Artiaga, R.n., et al., *Subtracting the water effect from DSC curves by using simultaneous TGA data*. *Thermochimica Acta*, 2005. **428**(12): p. 137-139.
162. de Jager, H.-J. and L.C. Prinsloo, *The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy*. *Thermochimica Acta*, 2001. **376**(2): p. 187-196.
163. Etzler, F.M. and J.J. Conners, *A DSC/TGA method for determination of the heat of vaporization*. *Thermochimica Acta*, 1991. **189**(2): p. 185-192.
164. Wong, A.C.Y. and F. Lam, *Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA*. *Polymer Testing*, 2002. **21**(6): p. 691-696.
165. Lin, J., et al., *A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses*. *Surface and Coatings Technology*, 2008. **202**(14): p. 3272-3283.
166. Pyramides, G., J.W. Robinson, and S. William Zito, *The combined use of DSC and TGA for the thermal analysis of atenolol tablets*. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1995. **13**(2): p. 103-110.
167. Reyes-Labarta, J.A., M.M. Olaya, and A. Marcilla, *DSC and TGA study of the transitions involved in the thermal treatment of binary mixtures of PE and EVA copolymer with a crosslinking agent*. *Polymer*, 2006. **47**(24): p. 8194-8202.
168. Fessas, D., et al., *Thermal analysis on parchments I: DSC and TGA combined approach for heat damage assessment*. *Thermochimica Acta*, 2006. **447**(1): p. 30-35.
169. Vossoughi, S., *TGA/DSC techniques as research tools for the study of the in-situ combustion process*. *Thermochimica Acta*, 1986. **106**(0): p. 63-69.
170. Levy, M. and K. Riri, *Comparative TGA and DSC studies of oil shales*. *Thermochimica Acta*, 1988. **134**(0): p. 327-331.
171. Ismail, I.M.K. and P.L. Walker Jr, *Detection of low temperature carbon gasification using DSC and TGA*. *Carbon*, 1989. **27**(4): p. 549-559.

172. BeneÅi, O., et al., *A DSC study of the NaNO₃–KNO₃ system using an innovative encapsulation technique*. *Thermochimica Acta*. **509**(1&2): p. 62-66.
173. Mansfeld, F., H. Xiao, Y. Wang, *Evaluation of Localized Corrosion Phenomena with Electrochemical Impedance Spectroscopy (Eis) and Electrochemical Noise-Analysis (Ena)*. . *Werkstoffe Und Korrosion-Materials and Corrosion*, 1995. **46**: p. 3-12.
174. Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy*. *Annals of Biomedical Engineering*, 1992. **20**: p. 289-305.
175. Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy - Old Problems and New Developments*. *Electrochimica Acta*, 1990. **35**: p. 1483-1492.
176. Macdonald, D.D., *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2006. **51**: p. 1376–1388.
177. Boukamp, B.A., *Practical Application of the Kramers-Kronig Transformation on Impedance Measurements in Solid-State Electrochemistry*. *Solid State Ionics*, 1993. **62**: p. 131-141.
178. Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy and Its Use in Analyzing the Steady-State Ac Response of Solid and Liquid Electrolytes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1987: p. 25-50.
179. Zeng, C.L., W. Wang, W.T. Wu, *Electrochemical impedance models for molten salt corrosion*. *Corrosion Science*, 2001. **43**: p. 787-801.
180. Walter, G.W., *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. *Corrosion Science*, 1986. **26**: p. 681-703.
181. Mark E. Orazem, B.T., *An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*, 2008. **53**: p. 7360–7366.
182. Kisa, A., *The capacitance of the electric double layer of electrodes in molten salts*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002. **534**: p. 99-106.
183. Zeng, C.L., *Characterization of Molten-Salts Corrosion of Sputter-Deposited Cocraly Coating Intermetallics System by Means of Electrochemical Impedance Measurement*. *Chinese Science Bulletin*, 1994. **39**: p. 1444-1447.
184. Cerisier, P. and B. Blin, *Bulk viscosity and relaxation frequencies in molten alkali nitrates*. *Ultrasonics*, 1982. **20**(3): p. 130-134.
185. Bradshaw, R.W., *Low-melting point heat transfer fluid*. US7922931B1, 2011.
186. Bradshaw, R.W., *Viscosity of multicomponent molten nitrate salt-liquidus to 200°C*. Sandia Report, 2010.
187. Knies, G., *DESERTEC*. www.desertec.org, 2011.
188. Saul Gordon, C.C., *Differential Thermal Analysis of Inorganic Compounds Nitrates and Perchlorates of the Alkali and Alkaline Earth Groups and Their Subgroups*. *Analytical Chemistry*, 1955.
189. Derek J. Rogers, G.J.J., *Melting-Crystallization and Premelting Properties of NaNO₃-KNO₃. Enthalpies and Heat Capacities*. *Chemical engineering*, 1982. **27**(424-428).
190. Qiang Peng, X.W., Jing Ding, Jianping Yang, Xiaoxi Yang, *High-temperature thermal stability of molten salt materials*. *International Journal of Energy Research*, 2008.
191. Wen Pinga, P.H., Nolene Byrneb, C. Austen Angell, *Composition dependence of the solid state transitions in NaNO₃/KNO₃ mixtures*. *Thermochimica Acta*, 20006. **486**: p. 27-31.
192. Abe, O., T. Utsunomiya, and Y. Hoshino, *The thermal stability of binary alkali metal nitrates*. *Thermochimica Acta*, 1984. **78**(3): p. 251-260.

193. Clement Campbell Saul Gordon, C.L.S., *Instrumentation and Applications to Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis*. Analytical Chemistry, 1959. **31**(7).
194. A.Abhat, *Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials*. Solar Energy, 1986. **30**(4): p. 313-332.
195. Peng, Q., et al., *The preparation and properties of multi-component molten salts*. Applied Energy. **87**(9): p. 2812-2817.
196. S.H. Goods, R.W.B., *Corrosion of Stainless Steels and Carbon Steel by Molten Mixtures of Commercial Nitrate Salts*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2003. **13**.
197. Archer, D.G., *Standard Test Method for determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry*. J. Phys.Chem. **22**(6): p. 1441-1456.
198. P.F. Tortorelli, P.S.B., J.R. Distefano, *Selection of corrosion-resistant materials for use in molten nitrate salts*. Oak Ridge National Laboratory Report, 1989.
199. Feng, H.P., *Effect of PVD sputtered coating on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel* Materials Science and Engineering, 2003. **347**: p. 123-129.
200. Buono, V.T.L., B.M. Gonzalez, and M.S. Andrade, *Strain aging of AISI 430 ferritic stainless steel*. Scripta Materialia, 1997. **38**(2): p. 185-190.
201. M.P. Brady, Y.Y., *The development of alumina-forming austenitic stainless steels for high-temperature structural use*. High-Temperature Alloys, 2008.
202. Brady, M.P., et al., *Effects of minor alloy additions and oxidation temperature on protective alumina scale formation in creep-resistant austenitic stainless steels*. Scripta Materialia, 2007. **57**(12): p. 1117-1120.
203. M. P. Brady, K.A.U., M. J. Lance, and Y.Y. M. L. Santella, L. R. Walker, *Increasing the Upper Temperature Oxidation Limit of Alumina Forming Austenitic Stainless Steels in Air with Water Vapor*. Oxidation of metals, 2011.
204. Bei, H., et al., *Aging effects on the mechanical properties of alumina-forming austenitic stainless steels*. Materials Science and Engineering: A. **527**(7-8): p. 2079-2086.
205. Y. Yamamoto, M.P.B., Z.P. Lu, C.T. Liu, M. Takeyama, P.J. Maziasz, and B.A. Pint, *Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels Strengthened by Laves Phase and MC Carbide Precipitates*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2007. **38**.
206. Pacheco, J.E., S.K. Showalter, and W.J. Kolb, *Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants*. Journal of Solar Energy Engineering, 2002.
207. Natarajan, S. and S.P. Kumaresh Babu, *Corrosion and its inhibition in SA213-T22 TIG weldments used in power plants under neutral and alkaline environments*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **432**(1-2): p. 47-51.
208. Chaudhuri, S. and R.N. Ghosh, *Creep behavior of 2.25Cr1Mo steel--Effects of thermal ageing and pre-strain*. Materials Science and Engineering: A, 2009. **510-511**: p. 136-141.
209. Yliana S. Barón, N.G., *Mecanismo de oxidación de un acero 1,25Cr-0,5Mo en aire a 600°C*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 2010. **30**(1): p. 40-45.
210. CSIC, *Dispersion y difraccion de rayos X*.
http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html.
211. Kramer, C.M., *The phase diagram of NaNO₃-KNO₃*. thermochimica Acta, 1980. **42**: p. 253-264.

212. S.Fukusako, M.Y.m.T., *Melting Point and supercooling characteristics of molten salt*. *Thermochimica Acta*, 1993. **218**: p. 401-411.
213. D. Kearney, B.K., R. Mahoney, *Assessment of a molten heat transfer fluid in a parabolic trough solar field*. *Solar Energy Engineering*, 2002.
214. Zimnol, M., *Structure and morphology of MgFe₂O₄ epitaxial films formed by solid state reactions on MgO(100) surfaces*. *Solid State Ionics*, 1997. **101-103**: p. 667-672.
215. M. Gaudon, N.P., A. Wattiaux, A. Demourgues, *Structural defects in AFe₂O₄ (A = Zn, Mg) spinels*. *Materials Research Bulletin*, 2009. **44**: p. 479-484.
216. Pailha, N., et al., *Correlation between structural features and vis-NIR spectra of Fe₂O₃ hematite and AFe₂O₄ spinel oxides (A=Mg, Zn)*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008. **181**(5): p. 1040-1047.
217. Sivakumar, N., et al., *Electrical and magnetic behaviour of nanostructured MgFe₂O₄ spinel ferrite*. *Journal of Alloys and Compounds*. **504**(2): p. 395-402.
218. Jung, I.-H., S.A. Decterov, and A.D. Pelton, *Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe-Mg-O system*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004. **65**(10): p. 1683-1695.
219. Perez, A., et al., *Spinel ferrite formation in iron implanted MgO crystals*. *Nuclear Instruments and Methods*. **182-183, Part 2**(0): p. 747-751.
220. A. Baraka, A.A.-R., A. A. El Hosary, *Corrosion on Mild Steel in Molten Sodium Nitrate-Potassium Nitrate Eutectic*. *Br. Corros. J.*, 1976. **11**(1).
221. A. Arvia, V. Piatti, *kinetics of iron passivation and corrosion in molten alkali nitrates*. *Thermochimica acta*, 1972. **17**: p. 33-44.
222. Heine, D., *Corrosion behaviour of steels in contact with salt eutectics as latent heat storage materials*. *Heat Recorerv Systems & CHP* 1987. **7**(4): p. 389-394.
223. Robert W. Bradshaw, *Effect of chloride content of molten nitrate salt on corrosion of a516 carbon steel*. *Sandia Report*, 2010.
224. A. Baraka, *Effect of halides on the corrosion behaviour of nickel in molten (Na, K)NO₃*. *Journal of Applied Electrochemistry* 1984. **14**: p. 417-423.
225. I. B. Singh, U.S., *The effect of naci addition on the corrosion of mild steel in NaNO₃ Melt*. *Corrosion Science*, 1993. **34**(10): p. 1733-1742.
226. Li, D.-s., et al., *High-Temperature Oxidation Resistance of Austenitic Stainless Steel Cr₁₈Ni₁₁Cu₃Al₃MnNb*. *Journal of Iron and Steel Research, International*. **19**(5): p. 74-78.
227. Ebrahimifar, H. and M. Zandrahimi, *Oxidation and electrical behavior of AISI 430 coated with cobalt spinels for SOFC interconnect applications*. *Surface and Coatings Technology*. **206**(1): p. 75-81.
228. Geng, S., et al., *Oxidation and electrical behavior of ferritic stainless steel interconnect with Fe-Co-Ni coating by electroplating*. *Journal of Power Sources*. **215**(0): p. 274-278.
229. Goutier, F., et al., *Oxidation of stainless steel 304L in carbon dioxide*. *Corrosion Science*. **52**(7): p. 2403-2412.
230. Kuang, W., et al., *Effect of nickel ion from autoclave material on oxidation behaviour of 304 stainless steel in oxygenated high temperature water*. *Corrosion Science*. **53**(3): p. 1107-1114.
231. Spiteri, P., *Electricite de France EDF Report D 554/MAT, 1984, p. 40*. EDF Report D 554/MAT, 1984: p. 40.
232. H. Fernandez, J.M.C., R.A. Osteryoung, *Proceedings of the 6th International Symposium on Molten Salts*. The Electrochemical Society, 1984.

233. G. J. Janz, Jeanne I. Pirano, *Melting and Pre-Melting Phenomena in Alkali Metal Nitrates*. Journal of chemical and engineering data, 1964. **VOL. 9**(1).
234. S.A. Carroll, *Boiling Temperature and Reversed Deliquescence Relative Humidity Measurements for Mineral Assemblages in the NaCl + NaNO₃ + KNO₃ + Ca(NO₃)₂ + H₂O System*. J Solution Chem, 2006. **35**: p. 1187-1215.
235. Novozhilov, A.L., V.G.B. , and N.N. Fedotova, *Solubility of Carbon Dioxide in Molten Alkali-Metal Nitrates*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2007. **52**(11): p. 1679-1681.
236. Kerridge, D., *A Thermogravimetric study of acidic and basic solutes in two molten alkali metal nitrate*. Thermochimica Acta, 1974. **10**(187-201).
237. Xuenjun Zhang, K.X., *The phase diagram of LiNO₃-KNO₃*. Thermochimica acta, 2001. **385**: p. 81-84.
238. H. Galleguillos, D.S., *Experimental determination and prediction of the vapor pressure of some binary and quaternary aqueous solutions of alkaline nitrites and nitrates*. Fluid phase equilibria, 2010(208-211).
239. E.I. Eweka, D.K., *Molten sodium nitrite-sodium nitrate-potassium nitrate eutectic: the reactions and spectra of chromium (III) chloride and chromium (VI) compounds*. Thermochimica acta, 1995. **262**: p. 95-100.
240. E.I. Eweka, D.K., *Non-ideal change of electrical conductivity on solidification and remelting of salt eutectics: Oxyanion-based system*. Solid State Ionics, 2006. **177**: p. 1245-1250.
241. Robert W. Bradshaw, S.G., *Corrosion of alloys and metals by molten nitrates*. Molten salt Forum, 2003. **7**: p. 117-134.
242. J.Mochinaga, *Molar volumes of the molten NaNO₃-NaNO₂-KNO₃ system*. J Chemistry Engineering Data, 1985. **30**: p. 274-276.
243. JANZ, G.J., *Melting and Premelting Properties of the KNO₃-NaNO₂-NaNO₃ Eutectic System*. J Chemistry Engineering, 1983. **28**: p. 201-202.
244. T.Bauer, D.L., R.Tamme, *Recent progress in alkali nitrate/nitrite developments for solar thermal power applications*. Molten salt chemistry and Technology Conference, 2011.
245. <http://www.promes.cnrs.fr/index.php?page=presentation-en>.
246. G. Picard, H.L., *Thermodynamic study of corrosion of iron in NaNO₃-NaNO₂ mixtures*. J. Electrochemical Society, 1987. **134**(1).
247. S. Al Omer, D.K., *Molten sodium nitrite-potassium nitrite eutectic: the reactions of sodium peroxide*. J.inorganic and nuclear chemistry, 1978. **40**: p. 975-978.
248. A. W.Menzies, N.D., *The liquidus surface of the ternary system composed of the nitrates of potassium, sodium, and calcium*. Journal of american society, 1911. **33**(8): p. 1366-1375.
249. Wolfgang Brockner, C.E., Mimoza Gjika, *Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂•6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂•6H₂O and Ca(NO₃)₂•4H₂O*. Thermochimica acta, 2007. **456**(1): p. 64-68.
250. J.Paulik, F.P., M. Arnold, *Thermogravimetric examination of the dehydration of calcium nitrate tetrahydrate under quasi-isothermal and quasi-isobaric conditions*. Journal of Thermal Analysis, 1983. **27**: p. 409-418.
251. O. Benes, R.J.M.K., S. Wurzer, M. Sierig, A. Dockendorf, *A DSC study of the NaNO₃-KNO₃ system using an innovative encapsulation technique*. Thermochimica acta, 2010. **509**: p. 62-66.
252. S.D.Chhaya, M.P.P., M.C. Chhantbar, *Study of substitution limit, structural, bulk magnetic and electrical properties of Ca²⁺ substituted manesium ferrite*. Journal of alloys and compounds, 2004. **377**: p. 155-161.



253. H. A. Abdel-Hakim, *Dissolution Susceptibility of the Oxide Species Formed on Mild Steel During Its Oxidation in Molten NaNO₃-KNO₃ Eutectic Mixture*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2002. **11**(3): p. 301-305.
254. C.Y. Zhao, Z.G.W., *Thermal property characterization of a low melting temperature ternary nitrate salt mixture for thermal energy storage systems*. Solar Energy Materials and solar cells, 2011. **95**: p. 3341-3346.
255. M.J. Maeso, J.L., *the phase diagrams of LiNO₃-NaNO₃ and LiNO₃-KNO₃: the behaviour of liquid mixtures*. Thermochimica acta, 1993. **223**: p. 145-156.